



Transitions de spin dans des matériaux moléculaires polynucléaires du Fe(II)

Yann Garcia

► To cite this version:

Yann Garcia. Transitions de spin dans des matériaux moléculaires polynucléaires du Fe(II). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1999. Français. NNT : 1999BOR10509 . tel-01188848

HAL Id: tel-01188848

<https://theses.hal.science/tel-01188848>

Submitted on 31 Aug 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives| 4.0 International License

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

École Doctorale des Sciences Chimiques

par

Yann GARCIA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux et Chimie du Solide

**Transitions de Spin dans des Matériaux Moléculaires
Polynucléaires du Fe(II)**

Soutenue le 18 Janvier 1999.

Après avis de MM. : **P. GÜTLICH,**
J. P. TUCHAGUES,

Professeur
Professeur

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de MM. :

O. KAHN,	Professeur,	Université Bordeaux I.
P. GÜTLICH,	Professeur,	Université de Mainz, Allemagne.
J. P. TUCHAGUES,	Professeur,	Université de Toulouse.
J. ETOURNEAU,	Professeur,	Université Bordeaux I.
M. F. RUDOLF,	Professeur,	Université de Wroclaw, Pologne.
A. MICHALOWICZ,	Professeur,	Université Paris XII.
P. J. VAN KONINGSBRUGGEN,		Université de Mainz, Allemagne.

Président

Rapporteurs

Examineurs

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences Moléculaires, sous la direction du professeur **Olivier Kahn**. Je tiens à le remercier vivement d'avoir su me faire confiance pour mener à bien ces recherches et de m'avoir laissé la responsabilité de mes choix scientifiques tout comme de m'avoir donné les moyens de nouer certaines collaborations. Il a toujours su être présent lorsqu'il fallait mener à leur terme les différents articles et son immense expérience de l'édition est en tout point reconnue. Son enthousiasme, sa passion pour la recherche, sa façon élégante de diriger, sa grandeur d'esprit tout comme sa volonté de réussir et surtout de faire réussir, font de lui un homme de droit et hautement respectable. Merci pour tout monsieur le professeur.*

Ce travail n'aurait pu être mené à son terme sans les nombreux collaborateurs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

*J'aimerais dans un premier temps remercier le Dr **Jaap G. Haasnoot** de l'Université de Leiden de m'avoir permis d'avoir accès aux résolutions structurales réalisées par le Dr **Huub Koojman** sous la direction du Dr **Anthony L. Spek** de l'Université d'Utrecht. L'étude structurale ainsi que les mesures Mössbauer du composé décrit au chapitre VIII ont été réalisées avec la plus grande rigueur et avec une rapidité impressionnante. Aussi, voudrai-je remercier chaleureusement le professeur **Jean-Pierre Tuchagues** ainsi que le Dr **Benoît Chansou** et **Lionel Salmon** de l'Université de Toulouse. Je n'oublie pas le professeur **Daniel Chasseau** ainsi que le Dr **Georges Bravic** et le Dr **Philippe Guionneau** pour leur contribution qui dépasse largement les trois structures du chapitre III. Ces structures complexes ont également nécessité l'apport de collaborateurs extérieurs tels que le Dr **Giovanni Luca Cascarano** de l'Université de Bari ou le professeur **D. Watkin** de l'Université d'Oxford.*

*Un grand merci au professeur Dr **Philipp Gütllich** ainsi qu'au Dr **Vadim Ksenofontov** et au professeur **Georg Levchenko** pour les mesures du magnétisme sous pression ainsi que pour leurs remarques constructives lors de notre article commun.*

*C'est avec grand plaisir que j'ai eu la chance de pouvoir participer à de nombreux runs EXAFS au LURE en compagnie du professeur **Alain Michalowicz** et du Dr **Jacques Moscovici**. Ces expériences nocturnes m'ont beaucoup apporté aussi bien sur le plan scientifique qu'humain.*

*La compétition scientifique avec le professeur **Mikolaj F. Rudolf** a été vivement appréciée. La rédaction de notre article commun via le réseau restera un souvenir très agréable et enrichissant.*

Merci également au professeur **François Varret** de l'Université de Versailles, au Dr **Epiphane Codjovi** pour son appareil si précieux, au Dr **Jorge Linares** et à **Antoine Goujon** pour les superbes études sous irradiation de l'échantillon sucre.

La collaboration avec le Dr **Léopold Fournès** et le Dr **Louis Rabardel** de l'ICMCB a également été appréciée.

Un remerciement tout particulier ira au Dr **Petra J. van Koningsbruggen**, avec qui j'ai partagé notre passion commune de la recherche pendant deux années au sein d'une étroite collaboration. Son soutien permanent et les nombreuses collaborations qu'elle a su trouver ont permis à ce travail de s'épanouir et de trouver sa plénitude. Je l'en remercie vivement.

J'aimerais également ne pas oublier le Dr **René Lapouyade** pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Son expérience de la chimie organique et sa vue générale du sujet m'ont beaucoup apporté.

Je remercie également le Dr **Jeroen J. A. Kolnaar** ainsi que le Dr habil. **Hartmut Spiering** pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir sur les transitions de spins des composés polynucléaires.

Merci aussi à Mme **Charlotte Jay-Martinez** de Philips Cards System avec qui j'ai eu le plaisir de signer un brevet.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des membres de mon jury :

Monsieur le professeur Dr **Olivier Kahn**, directeur de ma thèse, d'avoir bien voulu présider le jury. Monsieur le professeur Dr **Jean Etourneau**, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, de m'avoir accueilli au sein de son Institut et d'avoir accepté de juger ce travail. Monsieur le professeur Dr **Philipp Gütlisch**, directeur de l'Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie de l'Université Johannes-Gutenberg de Mainz, de m'avoir fait l'immense honneur de juger ce travail et d'écrire un rapport sur le manuscrit. C'est avec grand plaisir et avec fierté que je me rends dans son laboratoire. Monsieur le professeur Dr **Jean-Pierre Tuchagues** du Laboratoire de Chimie de coordination de Toulouse, pour avoir accepté le rôle de rapporteur. Monsieur le professeur Dr **Mikolaj F. Rudolf** de l'Université de Wroclaw, monsieur le professeur Dr **Alain Michalowicz** de l'université Paris XII et membre du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay et madame le Dr **Petra J. van Koningsbruggen** de l'Université de Mainz, pour leur participation au jury.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des membres actuel du laboratoire ainsi qu'à ceux qui l'ont quitté : **Joulia Larionova**, **Scott Turner**, **Daniel J. Price**, **Joaquín Sanchiz** et **T. M. Rajendiran**.

Enfin, le ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de la technologie pour son soutien financier ainsi que ma famille pour son soutien moral.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les transitions de spin	5
I.1. Présentation du phénomène de transition de spin	7
I.1.1. Définition	7
I.1.2. Systèmes moléculaires présentant une transition de spin	8
I.1.3. Relation entre force du champ cristallin et transition de spin thermo-induite	8
I.2. Coopérativité et interactions intermoléculaires	10
I.2.1. Approche thermodynamique	10
I.2.1.1. Système sans interactions intermoléculaires	11
I.2.1.2. Système avec interactions intermoléculaires	13
I.2.1.3. Approche théorique	14
I.2.2. Origine de l'hystérésis	16
I.2.3. Des composés mononucléaires aux composés polynucléaires	18
I.3. Différentes perturbations et applications des matériaux moléculaires à transition de spin	26
I.3.1. Transitions de spin induites par la pression, la lumière	26
I.3.2. Vers des applications	28
I.4. Composés de coordination avec des triazoles et des tétrazoles	29
I.4.1. Composés avec des ligands 1H-1,2,4-triazole et ses dérivés	30
I.4.1.1. Composés mononucléaires	30
I.4.1.2. Composés polynucléaires	32
I.4.1.3. Rappel sur les études de la propagation du superéchange magnétique dans les composés polynucléaires du cuivre(II) coordinés par des ligands 1,2,4-triazole	37
I.4.2. Composés du Fe(II) à transition de spin avec des ligands 1R-tétrazole	38
I.5. Buts et objectifs visés	40
Références	41

PREMIÈRE PARTIE

Etude de l'influence de divers paramètres sur le régime de transition de spin de nouvelles chaînes polynucléaires du Fe(II) coordinés par des dérivés 1,2,4-triazole

51

Chapitre II : Comportement non-classique de la transition de spin des composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Anion = dérivés du naphthalènesulfonate)

53

II.1. Résultats

56

II.1.1. Mesures optiques

57

II.1.2. Thermogravimétrie

59

II.1.3. Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

60

II.2. Discussion et conclusion

64

Références

67

Chapitre III : Etudes structurales et magnétiques de matériaux moléculaires polynucléaires contenant le ligand hyetrz

69

III.1. Structure cristalline et propriétés magnétiques du composé trinucéaire $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$

71

III.1.1. Structure dans les états BS et HS

72

III.1.2. Propriétés magnétiques

76

III.1.3. Discussion et conclusion

77

III.2. Structure cristalline, EXAFS et propriétés magnétiques de la chaîne $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

78

III.2.1. Description de la structure

78

III.2.2. Etude EXAFS

83

III.2.3. Propriétés magnétiques

87

III.2.4. Discussion et conclusion

88

III.3. Structure cristalline et propriétés magnétiques de la chaîne $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

91

III.3.1. Description de la structure

91

III.3.2. Propriétés magnétiques

95

III.3.3. Discussion et conclusion

97

Références

99

Chapitre IV : Influence de la taille des anions sphériques et de la présence de molécules d'eau non-coordinées	101
IV.1. Composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	104
IV.2. Composés $[\text{Fe}(4\text{-}n'\text{-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4, 5$)	111
IV.2.1. Résultats	112
IV.2.2. Discussion et conclusion	113
Références	115
 Chapitre V : Influence de la température, de la pression et des molécules de solvant sur les propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	 117
V.1. Etudes physiques	119
V.2. Influence des molécules de solvant	129
V.3. Discussion	131
V.4. Conclusion	133
Références	135
 Chapitre VI : Etude des caractéristiques de la transition de spin de composés comprenant des anions dérivés du phénylsulfonate	 137
VI.1. Composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	139
VI.1.1. Résultats	140
VI.1.2. Discussion	143
VI.2. Composés $[\text{Fe}(4\text{-}n'\text{-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4, 5$)	144
VI.2.1. Bilan	145
VI.2.2. Propriétés magnétiques et DSC de $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-ps})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146
VI.2.3. Propriétés magnétiques et EXAFS de $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147
VI.2.4. Discussion et conclusion	150
Références	153

Chapitre VII : Discussion générale sur les chaînes polynucléaires du Fe(II) à transition de spin avec des ligands 4-R-1,2,4-triazole	155
<i>Références</i>	161

DEUXIÈME PARTIE

<i>De nouveaux matériaux moléculaires polynucléaires contenant des ligands bis-triazole ou bis-tétrazole</i>	163
---	-----

Chapitre VIII : Matériaux moléculaires à transition de spin possédant une structure tridimensionnelle	165
VIII.1. Etudes physiques et structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$	168
VIII.1.1. Mesures magnétiques	169
VIII.1.2. Etude calorimétrique	170
VIII.1.3. Structure cristalline à trois températures	171
VIII.1.3.1. Structure à 260 K	171
VIII.1.3.2. Structure à 190K	176
VIII.1.2.3. Structure à 150 K	177
VIII.1.4. Etude de spectroscopie Mössbauer	178
VIII.2. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$	181
VIII.3. Discussion et conclusion	182
<i>Références</i>	184

Chapitre IX : Structure cristalline et propriétés magnétiques de $[\text{Cu}(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	187
IX.1. Description de la structure	189
IX.2. Propriétés magnétiques	195
IX.3. Discussion et conclusion	196
<i>Références</i>	199

Chapitre X : Structure cristalline et propriétés magnétiques de la chaîne $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$	201
X.1. Structure dans les états BS et HS	203
X.2. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]\text{A}_2$ ($\text{A}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$)	207
X.3. Discussion et conclusion	208
Références	211
Conclusion générale	213
Annexes	217
A. I. Abréviations des ligands	219
A. II. Synthèse des ligands et préparation des matériaux	220
A. III. Techniques expérimentales	227
A. IV. Données cristallographiques	231
Références	247

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les recherches sur les matériaux moléculaires à transition de spin ont connu un regain d'intérêt depuis ces dix dernières années. En réponse à une perturbation extérieure appropriée et contrôlable, nombre de ces composés peuvent passer d'un état électronique stable à un autre état stable de façon réversible et détectable[†]. Dans certains cas, un effet d'hystérésis est associé à ce passage, ce qui confère au système un effet mémoire. Ce type de composés, que l'on appelle *bistables moléculaires*, attirent autant l'intérêt des physiciens que celui des chimistes, ces derniers voyant en la synthèse de nouveaux matériaux un défi important à relever. Ces composés ouvrent la voie à des applications prometteuses dans le domaine de l'électronique moléculaire (affichage numérique, stockage de l'information). Les composés à transition de spin du Fe(II) sont de loin les plus étudiés, et c'est sur ceux-ci que nous avons porté nos efforts au cours de ce travail. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux composés de coordination contenant des ligands dérivés du 4-R-1,2,4-triazole et du 1-R-tétrazole. Une attention particulière a été portée aux composés polynucléaires.

Après avoir présenté le sujet de manière générale et formulé les conditions à remplir pour observer une transition de spin thermo-induite, nous essaierons de mettre en évidence de façon progressive, dans le premier chapitre, l'intérêt que présente l'utilisation des composés polynucléaires. Les différentes perturbations pouvant induire la transition ainsi que les applications potentielles de ces matériaux seront abordées. Nous présenterons ensuite de nombreux composés avec les ligands sur lesquels nous nous focaliserons dans ce mémoire. Enfin, les objectifs et les orientations de notre recherche seront définis.

La première partie sera consacrée à l'étude de la famille des composés polymériques unidimensionnels avec des ligands 4-R-1,2,4-triazole. Nous essaierons de déterminer quels sont les facteurs moléculaires qui régissent le régime de transition de spin de ces matériaux, en faisant varier tour à tour divers paramètres du système. Le but final est de contrôler les propriétés afin de proposer les composés adéquats pour une application bien définie. Les structures de deux chaînes linéaires du Cu(II) et d'un composé trinuécléaire à transition de spin du Fe(II), résolues dans ses deux états de spin, seront également présentées. Enfin, la discussion générale sur cette partie montrera le rôle particulier qu'occupent les molécules d'eau sur le régime de transition de spin de ces matériaux.

La deuxième partie sera pour l'essentiel consacrée à l'étude de composés formés avec des ligands bis-triazole. Des composés à structures tridimensionnelles seront présentés. L'un d'eux possède une transition de spin se produisant en deux étapes ; elle a été notamment suivie par spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe. Nous montrerons que l'utilisation de ligands bis-tétrazole peut également conduire à la formation de composés unidimensionnels. La structure d'un composé du Fe(II) de ce type, résolue dans ses deux états de spin, ainsi que ses propriétés magnétiques, seront discutées.

Enfin, nous conclurons notre travail en rappelant les différentes contributions que nous avons apportées au sujet et proposerons quelques perspectives de recherches.

[†] O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, 3, 140.

CHAPITRE I

Généralités sur les transitions de spin

I. Présentation du phénomène de transition de spin

I.1.1. Définition

Les ions de transition de configuration électronique $3d^4$ à $3d^7$ peuvent présenter à l'état fondamental, un état de spin bas-spin (**BS**, ou spin faible), ou haut-spin (**HS**, ou spin fort) lorsqu'ils se trouvent en symétrie octaédrique. Pour un ion donné, c'est la force du champ de ligand exercée sur celui-ci qui détermine son état de spin. Les composés à champ fort possèdent un état fondamental BS alors que les composés à champ faible possèdent un état fondamental HS à toutes les températures. Pour certains composés, possédant un champ de ligand intermédiaire, une transition entre les états HS et BS, appelée *transition de spin TS* (ou *conversion de spin* si ce passage se produit de façon plus graduelle) peut être observée sous l'effet d'une faible variation de leur environnement induite par une perturbation extérieure telle que la température, la pression ou une irradiation lumineuse.

Prenons l'exemple de l'ion Fe(II) en symétrie O_h , qui peut se présenter sous deux états électroniques différents à l'état fondamental.

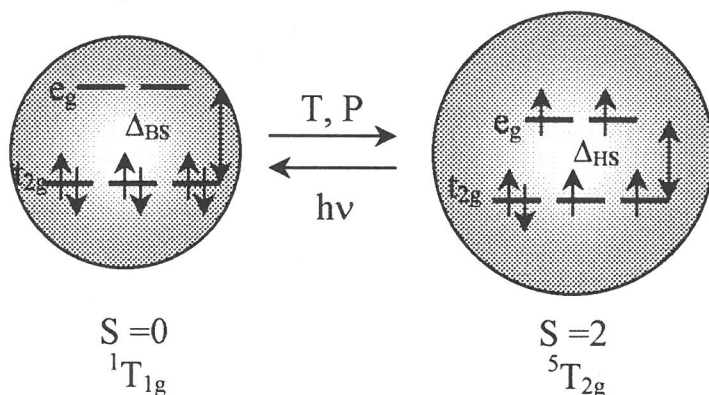


Figure I.1 : Les deux configurations électroniques d'un ion Fe(II) en environnement O_h (BS à gauche et HS à droite).

* Première situation : l'ion est dans l'état BS.

Les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} conduisant à un spin électronique nul (état diamagnétique). Bien qu'il existe une répulsion interélectronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitale, celle-ci est inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g , déterminée par la force du champ cristallin. La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas d'un champ fort.

* Deuxième situation : l'ion est dans l'état HS.

Le champ cristallin est faible ; les électrons occupent les orbitales suivant la règle de Hund. Il y a quatre électrons célibataires, le spin électronique est donc $S = 2$ (état paramagnétique).

Dans l'état HS, deux orbitales antiliantes e_g sont occupées, ce qui entraîne un allongement de la liaison entre l'atome de Fe(II) et les ligands par rapport à l'état BS, pour lequel les orbitales e_g sont vacantes. Autrement dit, l'ion HS repousse les ligands alors que l'ion BS les rapproche. Cet allongement peut aussi être vu comme une dilatation de la sphère de coordination entre les états BS et HS. Il y a donc un **accroissement de volume** lors de la transition $BS \rightarrow HS$.

Il résulte de cette transition une modification des propriétés magnétiques mais aussi optiques, structurales et vibrationnelles du système, qui peut être suivie par un large éventail de techniques (mesure de susceptibilité magnétique, calorimétrie, absorption et diffraction des rayons X, spectroscopies Mössbauer, IR, Uv-visible,...). La transition peut être accompagnée d'un changement de couleur du composé. C'est le cas lorsque les transitions électroniques d-d centrées sur le métal ne sont pas masquées par la bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT).

I.1.2. Systèmes moléculaires présentant une transition de spin

Ce phénomène a été observé pour la première fois par L. Cambi au début des années trente, lors de l'étude de l'évolution en température des propriétés magnétiques d'une série de composés du Fe(III) ($3d^5$) avec des ligands dithiocarbamate¹. Ce n'est que trente ans plus tard, que le premier composé à TS du Fe(II) ($3d^6$) fut découvert². Ceci marqua le début d'une période de recherche très active sur le phénomène de TS des composés possédant des ions de transition, aussi bien à l'état solide qu'en solution. Le phénomène est bien connu pour le Co(II) ($3d^7$)³⁻⁷ et a été rencontré pour certains composés du Mn(III) ($3d^4$)^{8,9}, du Cr(II) ($3d^4$)¹⁰, du Mn(II) ($3d^5$)¹¹ et du Co(III) ($3d^6$)^{12,13}.

Les recherches actuelles concernent principalement les composés à TS du Fe(II)¹⁴⁻³¹. Ils possèdent généralement un environnement de type FeN_6 apporté par des ligands possédant des atomes d'azote donneurs, telles que les diimines (1,10-phénantroline^{2,18,19}, 2,2'-bipyridine¹⁹, 2-picolyamine¹⁹, etc. ...), la pyridine^{32,33} ou divers hétérocycles (pyrazole³⁴, thiazole¹⁹, imidazole³⁵, benzimidazole³⁶, isoxazole^{37,38}, tétrazole³⁹, triazole⁴⁰, etc. ...) et ceux formés par la combinaison de ces mêmes ligands et de leurs dérivés. Dans certain cas, des anions coordonnés comme par exemple le thiocyanate complètent la sphère de coordination. Mais il existe d'autres environnements pour lesquels une TS peut être rencontrée tels que FeN_4O_2 ⁴¹, FeN_3O_2 ⁴² ou encore FeP_2N_2X ⁴³, FeP_4X ⁴⁴, FeP_4X_2 ⁴⁵, avec $X = Cl, Br$. Notons que ces deux derniers ne possèdent pas d'atomes d'azote donneurs alors que les composés possédant un environnement du type $Fe(II)N_{6(1-x)}O_{6x}$ avec $x \in [1/2, 1]$ sont toujours HS⁴⁰. Parmi les nombreux composés à TS du Fe(II), il se dégage trois grands systèmes. Le premier est constitué essentiellement par $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et ses dérivés ; c'est celui qui a été le plus étudié¹⁹. Le second est le système $[Fe(2-pic)_3](Anion)_2 \cdot Solvant$ pour lequel une variété de comportements a été observée suivant la nature de l'anion ou du solvant incorporé²⁹. Enfin, le dernier est le système $[Fe(1-alkyl-tétrazole)_6](Anion)_2$, qui a donné lieu notamment aux premières études de TS induite par la lumière^{25,29,30}.

I.1.3. Relation entre force du champ cristallin et transition de spin thermo-induite

Le diagramme de configuration $E = f(Q)$ est représenté sur la figure I.2. E est l'énergie potentielle et Q, une des coordonnées internes du système, ici la longueur de liaison Fe – ligand, que l'on suppose être la coordonnée la plus active lors de la transition. La courbe de

gauche représente le puits de potentiel de l'état BS et la courbe de droite, le puits de potentiel de l'état HS.

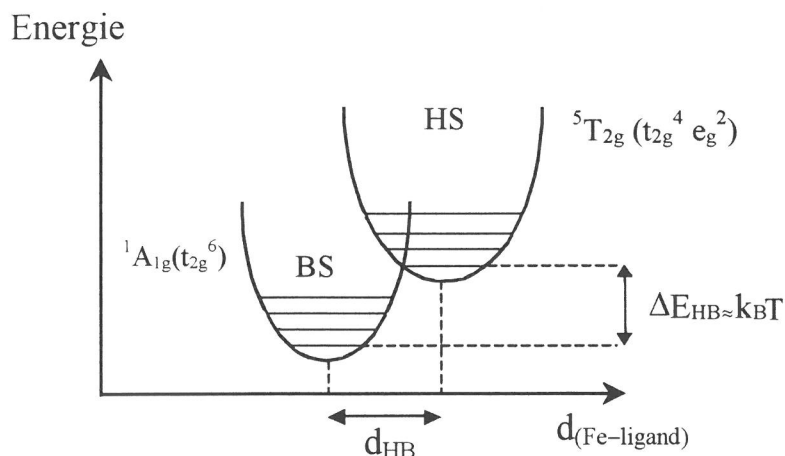


Figure I.2 : Représentation schématisée des courbes de potentiel pour les états BS ($^1A_{1g}$) et HS ($^5T_{2g}$) pour un complexe du Fe(II) à TS.

La différence d'énergie entre ces deux états (ΔE_{HB}) est déterminée principalement par la force du champ de ligand autour du Fe(II). Lorsque cette différence d'énergie est faible, **de l'ordre de $k_B T$** , les conditions sont alors remplies pour observer une TS thermo-induite.

La transition entre les états BS et HS est liée à une variation des distances Fe – ligand. En effet, la force du champ de ligand (Δ) est déterminée par la nature du ligand et **dépend fortement de la distance entre le métal et le ligand**, d. Ceci se traduit par l'équation suivante pour les ligands neutres⁴⁶ où μ est le moment dipolaire du ligand

$$\Delta = 10Dq(d) \approx \frac{\mu}{d^6}.$$

Comme $\Delta_{BS} > \Delta_{HS}$, la distance entre le métal et le ligand doit être plus longue dans l'état HS (d_{HS}) que dans l'état BS (d_{BS}). Pour les composés du Fe(II) en environnement FeN_6 , les valeurs généralement trouvées par détermination cristallographique sont : $1,96 \leq d_{BS} (\text{\AA}) \leq 2,03$ et $2,16 \leq d_{HS} (\text{\AA}) \leq 2,20$ ⁴⁷⁻⁵³. Il y a donc une augmentation d'à peu près 10 % de la longueur de liaison Fe – N (en général de 0,16 à 0,22 \AA ^{26,49-53}) et de 3-5 % du volume, lors de la transition BS \rightarrow HS²². Cet accroissement doit être plus faible pour les composés comprenant des ions de transition engageant un seul électron ($S_{HS}-S_{BS} = 1$) par rapport à ceux où deux électrons sont impliqués ($S_{HS}-S_{BS} = 2$).

En tenant compte des deux états fondamentaux possibles BS et HS et en utilisant la gamme de longueurs de liaison données plus haut, on a :

$$\frac{\Delta_{BS}}{\Delta_{HS}} = \frac{10Dq^{BS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{d_{HS}}{d_{BS}} \right)^6 \approx 1,74.$$

A l'aide du diagramme de Tanabe-Sugano⁵⁴ (Energie électronique = $f(10Dq)$) d'un ion d^6 , et en utilisant la condition $\Delta E_{HB} \approx k_B T$ et cette dernière formule, on a accès à différentes valeurs du champ de ligand pour lesquelles un composé peut soit présenter une transition de spin, soit rester dans le même état de spin sur tout l'intervalle de température (tableau I.1)^{29,55}.

	HS	HS \leftrightarrow BS	BS
$10Dq^{HS}(\text{cm}^{-1})$	< 11000	$\approx 11500 - 12500$	
$10Dq^{BS}(\text{cm}^{-1})$		$\approx 19000 - 21000$	> 21500

Tableau I.1 : Valeurs du champ de ligand associées à l'état de spin de l'ion Fe(II).

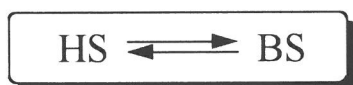
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est un exemple typique de composé HS sur tout l'intervalle de température ($10Dq^{HS} = 10400 \text{ cm}^{-1}$)⁵⁶. Dans ce complexe, l'ion Fe(II) est entouré de six molécules d'eau venant se placer au sommet d'un octaèdre pour donner un environnement FeO_6 . Un autre cas limite est donné par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ qui possède dans sa sphère de coordination un ligand fort dans la série spectrochimique, le cyanure CN^- ($10Dq^{BS} = 33000 \text{ cm}^{-1}$)⁵⁶. Ce complexe tout comme $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ est BS sur tout l'intervalle de température¹⁹. Pour un composé possédant un champ de ligand intermédiaire, comme $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, une TS thermo-induite peut être observée ($10Dq^{HS} = 11900 \text{ cm}^{-1}$)⁵⁷.

L'intervalle d'énergie pour observer une TS est donc très étroit de sorte que des faibles modifications de la nature du composé peuvent modifier fortement les caractéristiques de la TS. Ces changements peuvent intervenir aussi bien dans la première sphère de coordination que dans les suivantes²⁹ comprenant parfois des entités non-coordinées comme des anions ou encore des molécules de solvant³⁵.

I.2. Coopérativité et interactions intermoléculaires

I.2.1. Approche thermodynamique

Une TS correspond à un équilibre physique entre deux espèces BS et HS qui est décrit par :

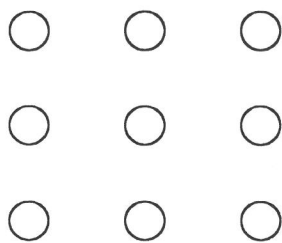


Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre ΔG :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S$$

où ΔH est la variation d'enthalpie et ΔS , la variation d'entropie.

Dans un premier temps, nous négligerons les interactions intermoléculaires en considérant les molécules comme étant isolées les unes des autres dans le réseau cristallin, comme cela est représenté sur le schéma I.1.



C'est le cas général en solution où les centres métalliques sont éloignés et ne sont pas en interaction. Les transitions observées sont toujours graduelles⁵⁸⁻⁶¹ et on parle alors d'*équilibre de spin*.

Schéma I.1 : Molécules isolées.

On traitera ensuite les systèmes présentant des interactions entre les molécules.

I.2.1.1. Système sans interactions intermoléculaires

Dans ce cas, l'entropie se décompose en deux termes :

$$\Delta S = S_{HS} - S_{BS} = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib}.$$

(i) ΔS_{el} est la variation d'entropie d'origine électronique qui se subdivise également en deux contributions qui tiennent compte respectivement des changements de spin (ΔS_{el}^{spin}) et de moment orbital (ΔS_{el}^{orb}), soit la relation :

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orb}$$

avec

$$\Delta S_{el}^{spin} = R [\ln \{(2S+1)_{HS}/(2S+1)_{BS}\}]$$

et

$$\Delta S_{el}^{orb} = R [\ln \{(2L+1)_{HS}/(2L+1)_{BS}\}]$$

où $2L+1$ peut prendre les valeurs 1, 2, 3 respectivement pour les termes A, B, E ou T.

Lors de la transition $BS \rightarrow HS$, on passe d'un état singulet $^1A_{1g}$ à un état quintuplet $^5T_{2g}$ soit

$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln 5 = 13,38 \text{ J K mol}^{-1} \text{ et } \Delta S_{el}^{orb} = R \ln 3 = 9,13 \text{ J K mol}^{-1}$$

d'où

$$\Delta S_{el} = R (\ln 5 + \ln 3) = R \ln 15 = 22,52 \text{ J K mol}^{-1}.$$

Si on a une symétrie octaédrique parfaite autour du Fe(II), on doit tenir compte des deux contributions mais dans la plupart des cas, la symétrie est beaucoup plus basse que O_h ¹⁹, la dégénérescence orbitale est levée et on néglige ΔS_{el}^{orb} , soit :

$$\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{spin} = 13,38 \text{ J K mol}^{-1} > 0.$$

(ii) ΔS_{vib} correspond à la variation d'entropie d'origine vibrationnelle. Elle se subdivise également en plusieurs contributions qui tiennent compte respectivement des changements

de vibrations intramoléculaires ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{intra}}$), et des vibrations de réseau ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{rés}}$) dans le cas des solides selon la relation suivante :

$$\Delta S_{\text{vib}} = \Delta S_{\text{vib}}^{\text{intra}} + \Delta S_{\text{vib}}^{\text{rés}}.$$

Dans certains cas, on peut être amené à considérer d'autres termes comme par exemple le changement d'entropie dû à une transition ordre-désordre des molécules de solvant éventuellement présentes dans le réseau ou encore un terme dû à la modification des liaisons hydrogène durant la transition^{21,27}.

De nombreuses études calorimétriques ont été réalisées sur des complexes du Fe(II) à TS et ont révélé des valeurs de la variation d'entropie allant d'environ 48 à 86 J mol⁻¹ K⁻¹²¹, ce qui est beaucoup plus que la valeur attendue pour un changement d'état de spin seul (13, 38 J mol⁻¹ K⁻¹). Cette différence a été attribuée à ΔS_{vib} qui est toujours élevée s'il y a un changement notable du volume²¹. Une analyse détaillée de ΔS_{vib} a été réalisée par Sorai et Seki en 1974, lors de l'étude calorimétrique et infrarouge des deux composés [Fe(phen)₂(NCX)₂] avec X = S, Se⁶². Dans cette étude, à peu près 50 % de l'entropie vibrationnelle a été attribué aux vibrations d'élongation Fe – ligand et aux vibrations de déformations N – Fe – N, alors que la contribution des vibrations de réseau ($\Delta S_{\text{vib}}^{\text{rés}}$) a été considérée comme négligeable⁶².

On peut noter que $\Delta S_{\text{vib}} > 0$ car le désordre vibrationnel est plus prononcé dans l'état HS que dans l'état BS, les longueurs de liaisons devenant plus grandes lors de la transition. Comme $\Delta S_{\text{el}} > 0$, ΔS est donc positif, et par conséquent, l'état HS possède une entropie beaucoup plus forte que celle de l'état BS ($S_{\text{HS}} > S_{\text{BS}}$).

Définissons les fractions molaires BS et HS, x_{BS} et x_{HS} respectivement. On représente généralement la réponse du système à une perturbation donnée par l'évolution de la fraction molaire HS (x_{HS}) en fonction de cette perturbation, le plus souvent la température. La figure I.3 représente par exemple, le cas d'un système sans interactions intermoléculaires.

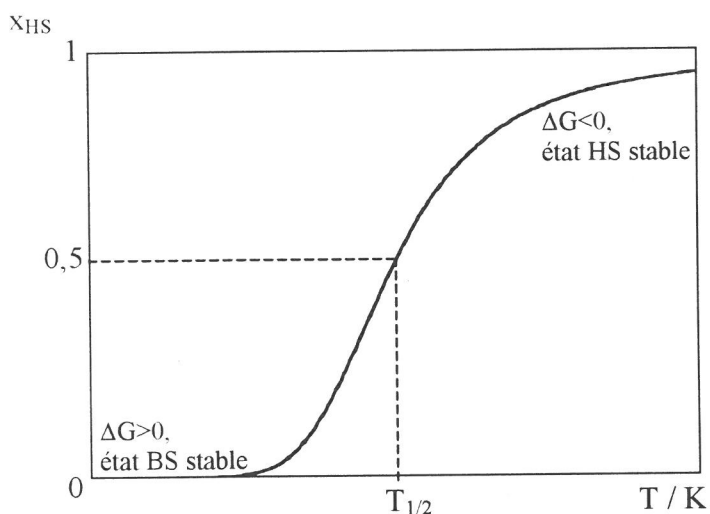


Figure I.3 : Variation de la fraction haut-spin x_{HS} en fonction de la température pour une TS graduelle.

La TS est douce (ou graduelle), et peut ainsi s'étendre sur une large gamme de température.

A la température de transition $T_{1/2}$, il y a autant de molécules BS que de molécules HS. On peut donc déterminer graphiquement cette température sur la courbe précédente, à $x_{BS} = x_{HS} = 0,5$. A cette température, les énergies libres des phases BS et HS sont égales d'où

$$\Delta G = 0 \text{ soit } T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$$

et comme $T_{1/2}$, et ΔS sont des grandeurs positives, ΔH est positif.

Si on se place au-dessous de cette température de transition, $\Delta H > T\Delta S$ d'où $\Delta G > 0$ (le facteur enthalpie domine : $\Delta H \gg -T\Delta S$), d'où $G_{HS} > G_{BS}$: l'état le plus stable est l'état BS. Si on se place au-dessus de $T_{1/2}$, on a $\Delta H < T\Delta S$, d'où $\Delta G < 0$ (le facteur entropie domine : $\Delta H \ll -T\Delta S$), d'où $G_{HS} < G_{BS}$: l'état le plus stable est l'état HS (voir figure I.3).

Plus on augmente la température, plus on favorise l'état HS car il y a gain d'entropie lors du passage de l'état BS à l'état HS. On peut donc conclure que la TS est un **processus moléculaire gouverné par l'entropie**⁶².

Selon la classification thermodynamique des transitions de phase d'Ehrenfest, une transition est dite d'ordre n lorsque la dérivée nième de l'énergie libre de Gibbs est discontinue à la température de transition⁶³. Ceci a pour conséquence qu'une transition est dite du premier ordre si des changements discontinus du volume et de l'entropie sont observés. Pour les transitions du second ordre, on passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les phases soient en équilibre à la température de transition. On considérera donc les transitions des composés présentant une TS graduelle comme majoritairement du second ordre.

1.2.1.2. Système avec interactions intermoléculaires

Jusqu'à présent, nous avons considéré les molécules comme étant isolées dans le réseau cristallin. Mais en réalité, à l'état solide, il n'en est pas ainsi et les interactions intermoléculaires jouent un rôle prépondérant. Elles ont des conséquences majeures sur l'allure de la dépendance en température de la fraction molaire haut-spin^{29,31} (fig.I.4). Ceci fut illustré par diverses expériences de dilution des sites métalliques réalisées sur des matériaux moléculaires présentant une TS très abrupte. Lorsqu'on dilue, on éloigne les centres de transition et diminue ainsi les interactions intermoléculaires ; expérimentalement, la courbe de x_{HS} devient de plus en plus graduelle⁶⁴⁻⁶⁹, celle-ci pouvant même être décrite par une distribution statistique à forte concentration d'ions dopant, retrouvant ainsi le cas des solutions, c'est à dire sans interactions intermoléculaires²⁹. Ces expériences montrent que plus les interactions intermoléculaires sont prononcées, plus la courbe $x_{HS} = f(T)$ est abrupte.

Nous présentons ci-dessous les différents comportements induits par des interactions intermoléculaires. La transition peut être très abrupte et se réaliser en quelques degrés (fig.I.4a) comme pour les composés $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ⁷⁰ et $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{bpym}(\text{NCS})_2] \cdot 0,25\text{py}$ ³² avec bpym = 2,2'-bipyrimidine et py = pyridine, qui présentent les TS les plus abruptes jamais rapportées, intervenant chacune dans l'intervalle de 1 K. Elle peut présenter dans certains cas un effet d'hystérésis thermique (fig. I.4b) dont l'origine sera détaillée plus loin.

La réponse du système au chauffage ne suit pas alors le même chemin qu'au refroidissement. On définit $T_{1/2}\uparrow$, la température de transition BS \rightarrow HS en mode chauffage, qui est supérieure à la température de transition HS \rightarrow BS, $T_{1/2}\downarrow$ en mode refroidissement. La largeur de l'hystérésis est évaluée en prenant la différence entre ces deux températures de transition ($\Delta T = T_{1/2}\uparrow - T_{1/2}\downarrow$).

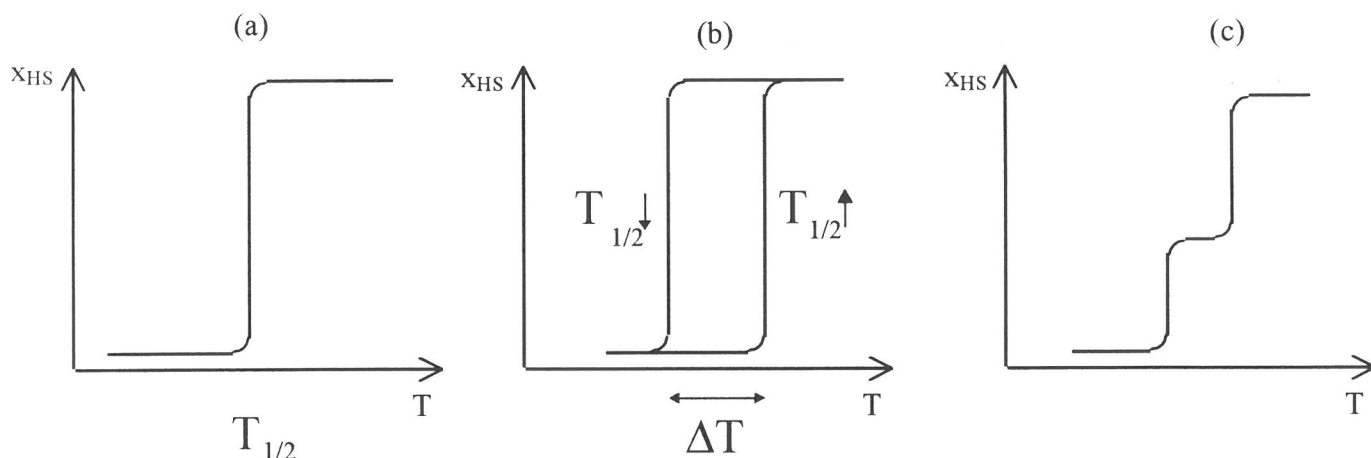


Figure I.4 : Variation de la fraction haut-spin en fonction de la température pour une transition de spin abrupte (a), avec hystérésis (b) et en deux étapes (c).

La TS peut également se produire en deux étapes de façon graduelle et/ou abrupte, en présentant un palier (ou plateau) entre les deux transitions⁷¹⁻⁷³ (fig.I.4c). La première TS en deux étapes fut découverte pour $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ⁷¹ par Gülich et al. en 1982. La transition peut enfin être incomplète à haute et/ou à basse température, une fraction de molécules restant dans leur état de spin initial sur tout l'intervalle de température. Une classification des différentes TS rencontrées à l'état solide en deux groupes, selon l'allure des courbes $x_{\text{HS}} = f(T)$ a été proposée²⁹. Les TS graduelles ou abruptes mais ne présentant pas d'effet d'hystérésis sont dites **continues** alors que celles qui présentent un effet d'hystérésis sont dites **discontinues**^{29, 30}.

Les transitions de spin présentant une transition abrupte seront dites **coopératives**. Cet aspect, désigné sous le terme général de « coopérativité » ou encore d'effets coopératifs, traduit un dialogue entre les sites actifs dans le réseau cristallin. Ce dialogue est rendu possible par l'intermédiaire des interactions intermoléculaires.

I.2.1.3. Approche théorique

Le modèle de Slichter et Drickamer

La plupart des modèles rencontrés dans la littérature sont basés sur le modèle thermodynamique de Slichter et Drickamer⁷⁴. Ce modèle exprime de manière phénoménologique les effets coopératifs ; il ne donne aucune indication sur l'origine exacte des interactions intermoléculaires. Pour tenir compte de ces effets, une constante d'interaction Γ a été introduite. L'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$G = x_{BS}G_{BS} + x_{HS}G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma x_{HS}(1 - x_{HS})$$

où

$$S_{mix} = -R[x_{BS} \ln(x_{BS}) + x_{HS} \ln(x_{HS})]$$

qui correspond à l'entropie de mélange des molécules BS et HS dans le cas d'une solution idéale.

Si on prend G_{BS} comme origine des énergies, $G_{BS} = 0$ et $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T \Delta S$ soit

$$G = x_{HS} \Delta H + \Gamma x_{HS}(1 - x_{HS}) - RT[(1 - x_{HS}) \ln(1 - x_{HS}) + x_{HS} \ln x_{HS} + x_{HS} \Delta S / R].$$

A l'équilibre $(\partial G / \partial x_{HS})_{T,P} = 0$, soit

$$T(x_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2x_{HS})}{R \ln \left(\frac{1 - x_{HS}}{x_{HS}} \right) + \Delta S}.$$

Traçons l'évolution de la fraction molaire HS pour un exemple donné avec les valeurs de $\Gamma = 5,5; 6,3$ et $8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ et de $\Delta H = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta S = 26,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ suivantes²⁷.

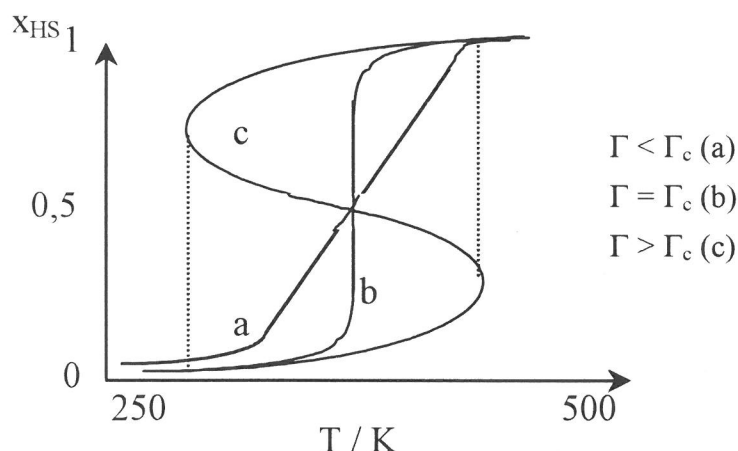


Figure I.5 : Variation de x_{HS} en fonction de la température pour un exemple donné.

Lorsque l'amplitude des interactions dépasse une certaine valeur seuil Γ_c , le phénomène de transition de spin peut devenir coopératif. En effet, si $\Gamma < \Gamma_c$, la transition est graduelle (fig.I.5 a) alors que si $\Gamma = \Gamma_c$, la transition est abrupte (fig.I.5b) et peut même se produire avec effet d'hystérèse (fig.I.5c) pour les systèmes fortement coopératifs ($\Gamma > \Gamma_c$). Plus les interactions seront importantes et plus l'hystérèse thermique sera prononcée ($\Gamma \gg \Gamma_c$).

Origines de la coopérativité

La nature de la coopérativité dans les composés à TS du Fe(II) a toujours suscité la polémique et de nombreuses versions sur le sujet ont été données^{26,28,29,62,64,74-91}. Toutefois,

pour expliquer l'origine des interactions coopératives dans le solide, les **effets électroniques** et les **effets stériques** ont été successivement ou simultanément proposés.

En ce qui concerne les effets électroniques, il est mentionné que la TS coopérative d'une molécule induit celle des molécules voisines par l'intermédiaire du couplage entre les électrons et le système de phonons. Ce couplage qui implique des modes de vibrations intra et intermoléculaires⁶², conduirait à la formation de domaines constitués de molécules de même spin. Ces domaines grossiraient grâce à un mécanisme de nucléation-croissance, les centres de nucléation étant localisés dans le voisinage des défauts cristallins ainsi que sur la surface des cristallites. Plus la taille de ces domaines serait importante, plus la transition serait abrupte. Un effet d'hystérésis serait alors généralement observé⁶².

Les effets stériques ont été pris en compte par le modèle d'élasticité^{68,85}. Ce modèle, basé sur une approximation provenant de la mécanique des solides, rend compte des interactions à longue distance entre les molécules. Les sites actifs, qui ne sont pas isolés, sont assimilés à des sphères, reliés par des ressorts, représentant le réseau, comme cela est montré sur le schéma simplifié suivant.

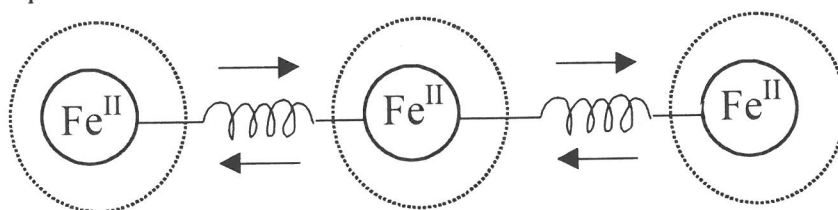


Schéma I.2 : Représentation schématique des effets stériques.

Les contraintes engendrées par le changement de volume et de forme des molécules lors de la TS provoque une pression interne qui est ressentie à travers l'ensemble du réseau cristallin, ce qui conduit à la coopérativité.

Bien que dans la plupart des composés les interactions à longue distance dominent, on doit considérer dans certains cas une contribution supplémentaire liée aux interactions à courte distance, qui peut se traduire par une TS en deux étapes^{30b}.

Il fut suggéré récemment que les interactions d'origine électrostatique entre les molécules pouvaient également contribuer à la coopérativité, celle-ci résultant du fait que l'interaction entre une molécule BS et une molécule HS est plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même spin⁹⁰. L'origine des interactions responsables de la TS coopérative n'est donc pas encore clairement établie, bien qu'il y ait un consensus presque général sur l'importance de l'effet stérique. Le débat reste ouvert.

I.2.2. Origines de l'hystérésis

L'obtention d'une hystérésis thermique, si importante pour les applications, est rendue réalisable par une très forte coopérativité (le cas $\Gamma > \Gamma_c$) et/ou une transition de phase cristallographique, ce qui est résumé sur le diagramme de la figure I.6.

Une transition de phase cristallographique correspond à un changement de groupe spatial. Elle se traduit par une variation brutale d'un ou plusieurs paramètres de maille, et par conséquent d'une discontinuité sur le volume de la maille. On parle alors, en

thermodynamique, de transition du premier ordre. Notons que si la TS est accompagnée d'une transition de phase cristallographique, on utilisera préférentiellement dans ce manuscrit la notation T_c au lieu de $T_{1/2}$ pour désigner la température de transition.

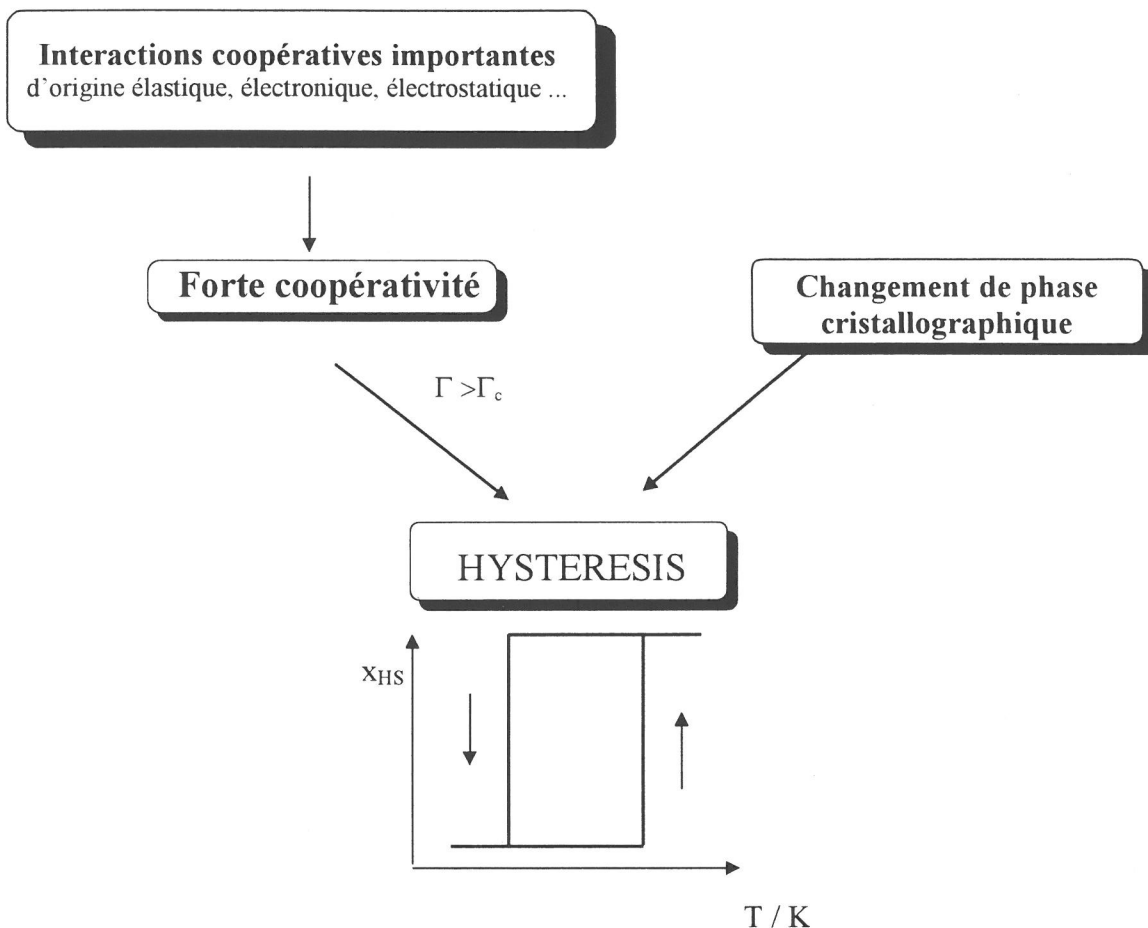


Figure I.6 : Représentation schématique des origines de l'hystérésis thermique.

Les TS continues ne peuvent présenter une hystérésis, dès lors que ces transitions ne sont pas accompagnées d'un changement de phase cristallographique^{21,22} et ne sont pas assez coopératives. Les TS discontinues présentent toujours une hystérésis thermique et sont souvent accompagnées d'un changement de groupe d'espace^{21,22} bien que des exceptions soient à signaler²⁹. Nous allons maintenant discuter ces deux dernières possibilités à partir de trois exemples.

L'étude cristallographique détaillée de $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}$ a permis de prouver pour la première fois en 1986 qu'un matériau à TS avec hystérésis pouvait ne pas présenter une transition de phase cristallographique⁵². Il fut démontré que dans ce matériau, la présence de fortes interactions d'origine élastique favorisait cette forte coopérativité^{52,86}, traduite par l'observation d'une hystérésis thermique. Un autre exemple est donné par le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ qui présente une transition très abrupte autour de 176 K avec une hystérésis de 0,2 K⁷⁰. L'étude cristallographique à la température ambiante et dans l'état BS à 100 K n'a pas révélée de changement de groupe d'espace⁹². Le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ avec

ptz = 1-propyl-tétrazole présente une TS abrupte autour de 130 K³⁹ qui est accompagnée d'une hystérésis de 7 K^{91,93} comme on peut le voir sur la figure I.7 (points Δ).

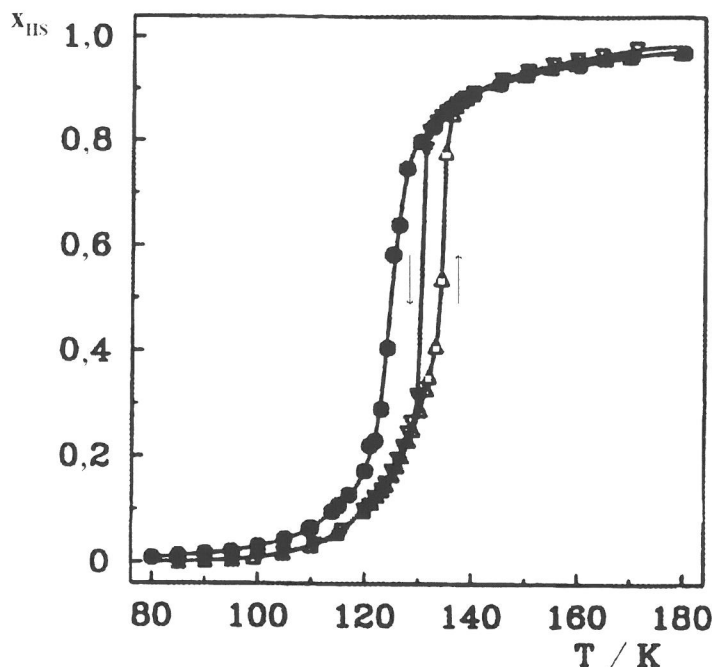


Figure I.7 : Evolution de la fraction HS en fonction de la température pour $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Les points Δ et \bullet représentent respectivement la TS avec et sans changement de phase cristallographique.

Une transition de phase cristallographique du premier ordre de $R\bar{3}$ à $P\bar{1}$ associée à la transition $\text{HS} \leftrightarrow \text{BS}$ a été mise en évidence⁹⁴. Si l'on refroidit rapidement le matériau, la phase $R\bar{3}$ est conservée à basse température et la transition ne présente plus alors d'effet d'hystérésis^{91, 30b}, comme on peut le voir sur la figure I.7 (points \bullet). Il n'y a donc plus aucune ambiguïté pour ce matériau, l'hystérésis observée étant due à un changement de phase cristallographique.

I.2.3. Des composés mononucléaires aux composés polynucléaires

Composés mononucléaires

Les composés mononucléaires à TS du Fe(II) décrits dans la littérature ne présentent le plus souvent pas d'hystérésis (fig.I.8a). S'il y a hystérésis, celle-ci est très étroite. La situation est différente lorsque la transition est couplée à un changement de phase cristallographique comme pour $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ⁹⁴. Les différentes structures cristallines de ces composés nous fournissent des renseignements sur le type d'interactions en présence. Dans la plupart des cas, les ions Fe(II) ne peuvent être considérés comme étant totalement isolés dans le réseau cristallin (fig.I.8b) mais les interactions intermoléculaires restent faibles. Parfois, la présence d'un réseau important de liaisons hydrogène ou d'interactions de type π - π peuvent conduire à accroître ces interactions intermoléculaires. La première situation est souvent rencontrée lorsque le réseau cristallin contient des entités non-coordinées comme des anions et/ou des molécules de solvant alors que la deuxième est présente lorsque l'on utilise des ligands à larges cycles aromatiques. Une plus large hystérésis peut alors être observée (fig.I.8d) qui

peut atteindre 138 K pour $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁵ ou encore 40 K pour $[\text{FeL}^b_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ ⁹⁹ (voir tableau I.2). Dans le tableau I.2, sont rappelés les quelques rares exemples de matériaux moléculaires à TS mononucléaires du Fe(II) présentant une large hystérésis thermique (> 30 K). Dans chaque cas l'origine de l'hystérésis est précisée.

Composé	$T_{1/2} \uparrow$	$T_{1/2} \downarrow$	ΔT	Origine de l'hystérésis	Réf.
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	285	147	138	Tp^\dagger ? Liaisons hydrogène ?	95
$[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	295	204	90	Tp ? Liaisons hydrogène ?	96
$\text{Fe}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}_2$	391	340	51	Tp	97
$[\text{FeL}^a_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{pi}$	202	146	56	Tp	98
$[\text{FeL}^a_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{pi}$	195	153	42	Tp	98
$[\text{FeL}^b_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$	163	123	40	$\text{Int.}^\ddagger \pi\text{-}\pi$, Van der Waals	99
$\text{FeL}^c_2(\text{NCS})_2$	231	194	37	Tp ; $\text{Int.} \pi\text{-}\pi$	100
$[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$	263	229	34	$\text{Tp}?$	101

[†] Tp : transition de phase cristallographique ; [‡] Int. : interaction. bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine ; $\text{HB}(\text{pz})_3$ = hydrotris(1-pyrazolyl)borate ; pi = α -picoline ; L^a = 4,7-Me₂phénantroline. L^b = dipyro[3,2-a:2'3'-c]phénazyne, L^c = N-(2'-pyridilméthylène)-4-(phényléthynyl)anilino ; paptH = 2-(2-pyridilamino)-4-(2-pyridyl)thiazole.

Tableau I.2 : Composés mononucléaires du Fe(II) à TS présentant une large hystérésis thermique.

Cette approche est cependant assez aléatoire car il est difficile de prévoir les contacts qui s'établiront dans le réseau de sorte qu'il est plus aisé d'assurer une meilleure communication entre les sites actifs en les reliant directement par des liaisons chimiques (fig.I.8c). Des transitions abruptes avec effet d'hystérésis sont attendues (fig.I.8d) pour les composés polymériques ainsi formés.

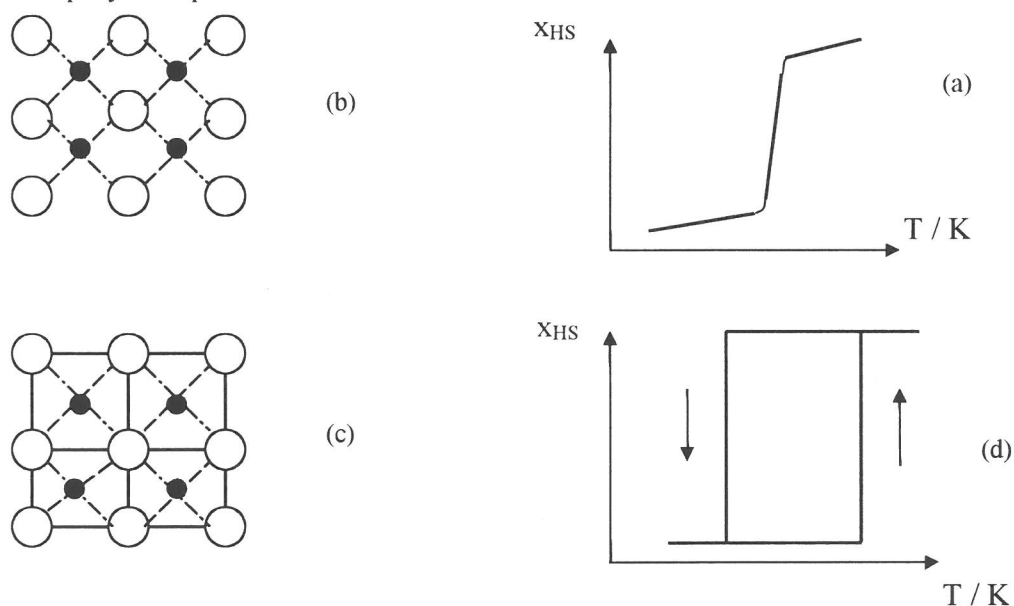


Figure I.8 : Comparaison d'un système monomérique et d'un système polymérique.

Nous rappelons que les interactions intermoléculaires entre les sites actifs, les anions et/ou molécules de solvant, que ce soit par liaisons chimiques et/ou divers contacts (liaisons hydrogène,...), sont supposées jouer un rôle très important pour obtenir une très forte coopérativité pour le système considéré. Ces composés polymériques, sur lesquels nous ferons porter notre attention tout au long de ce manuscrit, appartiennent à la famille des composés polynucléaires, qui englobe les composés binucléaires et trinucléaires que nous allons présenter ci-dessous. Notons que la majorité des matériaux moléculaires polynucléaires du Fe(II) à TS appartiennent à la famille des dérivés du 1,2,4-triazole dont la chimie de coordination sera développée plus en détail dans le paragraphe I.4.1.2.

Composés binucléaires

L'étude d'une série de composés binucléaires à TS du Fe(II) préparés par J. A. Real¹⁰² a conduit à l'observation d'une TS en deux étapes pour $[\text{Fe}_2(\text{bt})_2(\text{NCS})_4](\text{bpym})$ ^{103,104} avec bt = 2,2'-bi-thiazolyne. Celle-ci a été attribuée à l'effet combiné des interactions intermoléculaires et intramoléculaires¹⁰³. Il existe d'autres composés binucléaires présentant une TS en une seule étape. Ce sont les composés $[\text{Fe}_2(\text{NH}_2\text{trz})_5(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁵ avec NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole, $[\text{Fe}_2(\text{phtrz})_5(\text{NCS})_4] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁰ avec phtrz = 4-phényl-1,2,4-triazole et $[\text{Fe}_2(\text{etrz})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁶ avec etrz = 4-éthyl-1,2,4-triazole. Ce dernier composé présente une transition très abrupte autour de 95 K, mais qui n'engage qu'un Fe(II) du binucléaire, les deux chromophores N_6 et N_5O étant présents dans le composé. Pour tous ces matériaux, aucun effet d'hystérésis n'a pu être observé. Récemment, un composé du Fe(II) à TS de formule $[\text{Fe}_2(\text{totrz})_5(\text{NCS})_4]_2[\text{Fe}(\text{totrz})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ où totrz = 4-(p-toluy)-1,2,4-triazole a été décrit^{40,107}. Sa structure est représentée à la figure I.9.

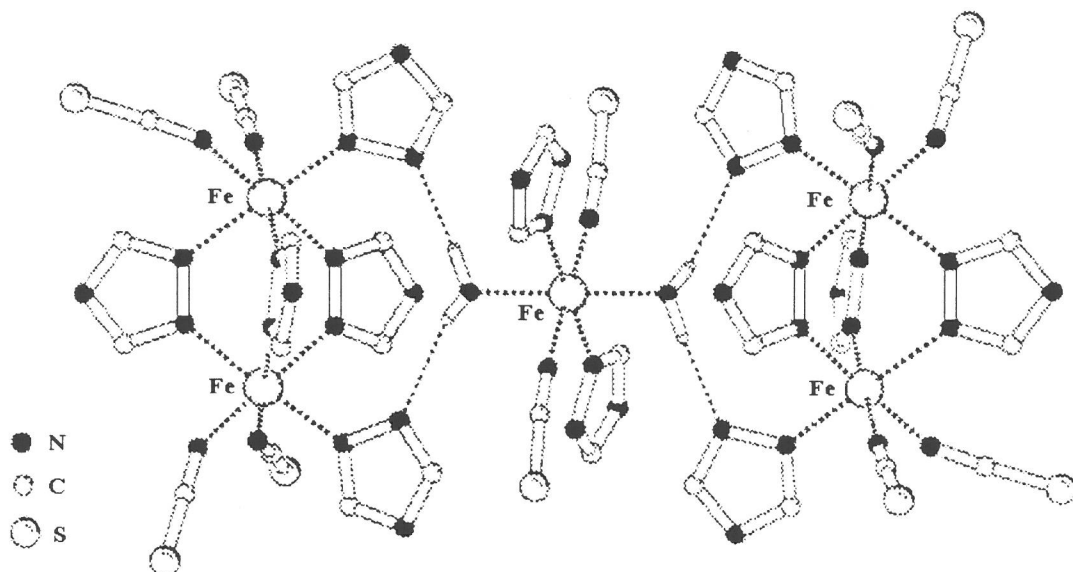


Figure I.9 : Structure de $[\text{Fe}_2(\text{totrz})_5(\text{NCS})_4]_2[\text{Fe}(\text{totrz})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (les groupes para-toluy ainsi que les atomes d'hydrogène du triazole ont été omis)

La structure est constituée de deux unités binucléaires reliées par une unité mononucléaire par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les ligands triazole des binucléaires et les

molécules d'eau coordonnées à l'unité mononucléaire centrale. Ce lien permet d'accroître la coopérativité entre les entités binucléaires de sorte qu'une transition très abrupte se produisant en une seule étape est observée ($T_{1/2} = 111$ K). Notons que, comme attendu, 20 % des Fe(II) restent HS sur tout l'intervalle de température en accord avec l'unité mononucléaire de chromophore N_4O_2 . En revanche, la coopérativité n'est pas suffisante pour engendrer un effet d'hystérésis. Il est à noter que des composés binucléaires à TS du Fe(III)¹⁰⁸⁻¹¹⁰ et du Co(III)¹¹¹⁻¹¹² ont également été décrits.

Composés trinucéaires

Tous les composés trinucéaires à TS du Fe(II) connus jusqu'à ce jour appartiennent à la famille des dérivés du 1,2,4-triazole. Ils ont pour formule générale $[Fe_3(Rtrz)_{12-y}(H_2O)_y](Anion)_6 \cdot xH_2O$ avec Rtrz = 1,2,4-triazole substitué par l'azote N4. Le premier composé de cette série de formule $[Fe_3(etrz)_6(H_2O)_6](CF_3SO_3)_6$ a été synthétisé et caractérisé par Vos et al¹¹³. Sa structure est représentée ci-dessous à la figure I.10.

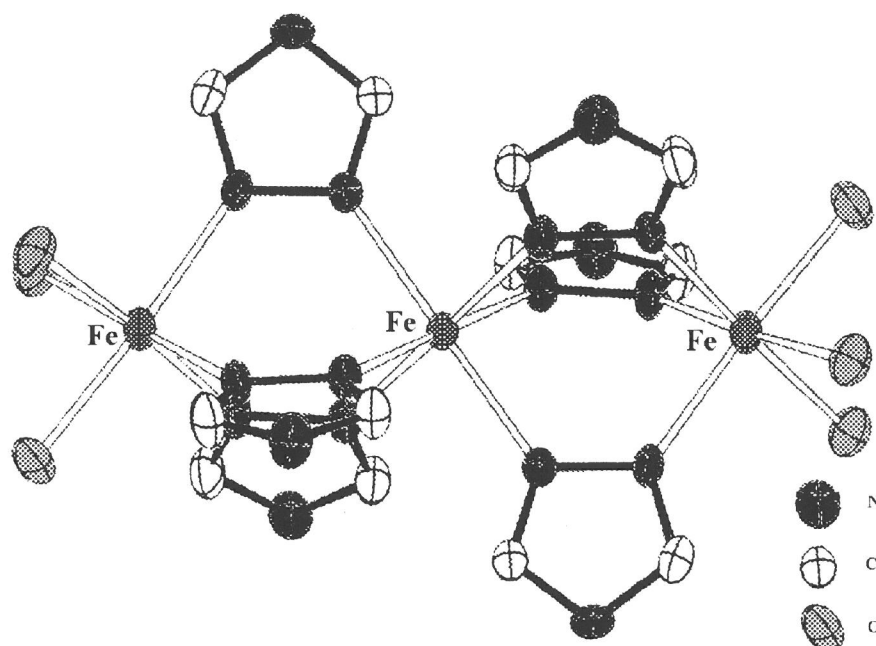


Figure I.10 : Unité trinucéaire de $[Fe_3(etrz)_6(H_2O)_6](CF_3SO_3)_6$ à 300 K. (Les groupes éthyl, les atomes d'hydrogène ainsi que les anions triflate ne sont pas représentés).

Ce composé présente deux ions Fe(II) cristallographiquement différents. L'ion central est entouré par six ligands triazole qui forment un environnement FeN_6 alors que les ions des extrémités sont entourés par trois ligands triazole et par trois molécules d'eau formant un environnement de type FeN_3O_3 . L'anion triflate est connecté au trinucéaire par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les groupements sulfonate et les molécules d'eau, augmentant ainsi les interactions dans le solide. Les propriétés magnétiques de ce composé révèlent une TS avec une large fraction HS (66 %) à basse température qui correspond comme attendu à la seule transition du Fe(II) central (un Fe(II) sur trois). La courbe est assez abrupte bien que la coopérativité ne puisse logiquement se propager à l'ensemble des Fe(II) du

trinuéculaire. Cependant, il a été observé lors de l'étude Mössbauer de $[\text{Fe}_3(\text{iptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ où $\text{iptrz} = 4\text{-(isopropyl)-1,2,4-triazole}$, que les atomes de Fe(II) terminaux pouvaient « ressentir » la TS de l'ion central. Ceci a été attribué à taille plus volumineuse du substituant isopropyl renforçant la rigidité du réseau cristallin ¹¹⁴.

Composés polymériques

a) Les chaînes linéaires

Elles ont pour formule générale $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La présence d'une TS pour ces matériaux implique un caractère non-coordinant des molécules d'eau (x), car il est bien connu qu'un ion Fe(II) coordonné à une molécule d'eau reste dans l'état HS quel que soit la température ²⁹. Ces chaînes peuvent également avoir pour formule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{Anion})$ si les ligands $\text{Htrz} = 4\text{H-1,2,4-triazole}$ et $\text{trz} = 1,2,4\text{-triazolato}$ sont utilisés.

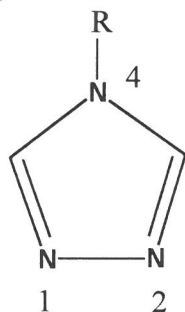


Schéma I.3 : 4-R-1,2,4-triazole (Rtrz).

Le premier composé de cette famille de formule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ a été synthétisé par J. G. Haasnoot en 1977 ¹¹⁵. Sa structure de base déduite d'une étude EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ¹¹⁶ est représentée à la figure I.11.

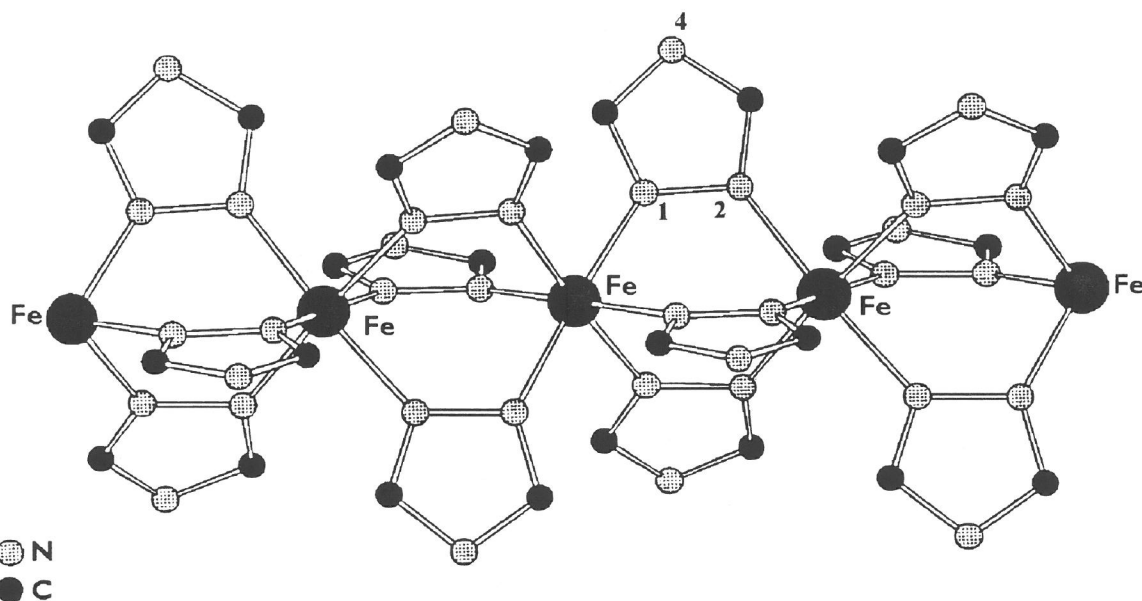


Figure I.11 : Structure de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}]^{2+}$ déduite d'une étude EXAFS ¹¹⁶.

Elle est constituée de chaînes linéaires dans lesquelles les ions Fe(II) sont triplement pontés par des ligands 1,2,4-triazole, par l'intermédiaire des atomes d'azote occupant les positions 1

et 2 du triazole. Cette structure a été confirmée par une récente étude WAXS¹¹⁷ (Wide Angle X-ray Scattering) qui a révélé que les chaînes seraient connectées entre elles par des liaisons hydrogène entre les anions BF_4^- et les hydrogène en position 4 du triazole augmentant ainsi les interactions intermoléculaires dans le réseau. La dépendance en température de la fraction HS représentée à la figure I.12 révèle des transitions très abruptes au-delà de la température ambiante ($T_{1/2}\uparrow = 375 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 335 \text{ K}$) avec une hystérésis prononcée de 40 K.

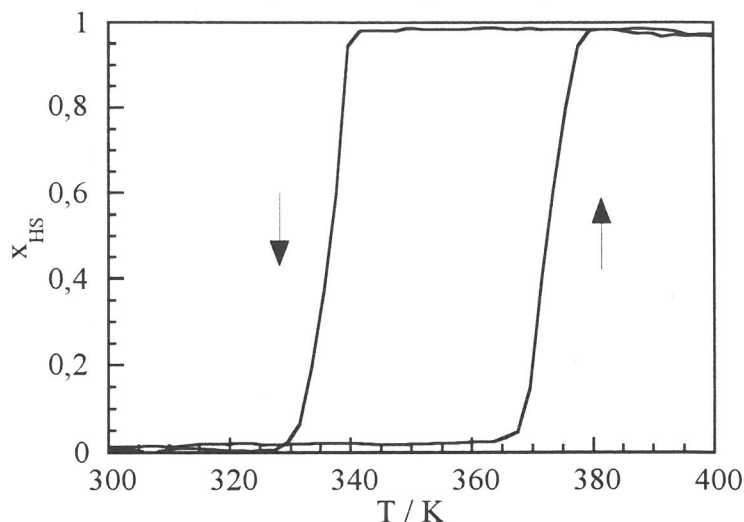


Figure I.12 : Evolution de $x_{\text{HS}} = f(T)$ pour $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$.

Signalons enfin qu'une très large hystérésis, plus proche de la température ordinaire, a également été trouvée pour le matériau $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ¹¹⁸ avec ($T_{1/2}\uparrow = 348 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 313 \text{ K}$)¹¹⁹.

Comme pour ces matériaux, il n'a pas pu être prouvé de façon concluante que cette transition de spin était accompagnée d'une transition de phase cristallographique. Cette large hystérésis a donc été attribuée à une forte coopérativité due au caractère polymérique du matériau. On suppose en effet que la coopérativité peut être augmentée par l'intermédiaire de ponts chimiques conjugués, ici des 1,2,4-triazole, véritables supports pour le transport de l'information, celle-ci pouvant être exaltée par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les triazole, les anions et les molécules de solvant¹¹⁹. Le régime de TS de ces composés dépend fortement du substituant R en position 4 du triazole, de l'anion et/ou du solvant de synthèse utilisé. Ainsi, une grande variété de comportements a pu être rencontrée. En général, les largeurs d'hystérésis observées avoisinent 10-20 K bien que des matériaux de ce type sans hystérésis thermique aient également été découverts, comme par exemple $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ¹²⁰.

b) Des composés polymériques à plus haute dimensionnalité

Comme nous l'avons vu, les composés polymériques peuvent être des chaînes mais ils peuvent aussi présenter une dimensionnalité plus élevée. Par dimensionnalité, nous considérons ici la propagation infinie des liaisons chimiques dans une, deux ou trois direction(s) de l'espace.

Une stratégie bien connue pour obtenir des composés polymériques à plus haute dimensionnalité consiste à utiliser des ligands possédant plusieurs groupements coordinants. Les chances d'augmenter la dimensionnalité peuvent être accrues en utilisant des ligands multidentates et /ou des groupes espaceurs entre les fonctions coordinantes. Les premiers sont censés permettre une coordination avec de nombreux métaux alors que les seconds doivent augmenter le degré de liberté des groupements coordinants afin de faciliter une coordination dans plusieurs directions de l'espace. L'utilisation de ligands aromatiques conjugués doit favoriser la propagation de l'information entre les sites actifs, comme nous l'avons vu pour les chaînes Fe(II)-triazole.

Très peu d'exemples de composés bidimensionnels à TS ont été découverts et aucun composé tridimensionnel à TS n'a été mentionné. Le premier composé supramoléculaire à TS de formule $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{btr} = 4,4'$ -bis-1,2,4-triazole a été décrit par Vreugdenhil et al.¹²¹.

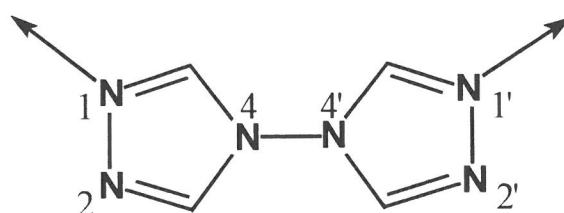


Schéma I.4 : 4,4'-bis-1,2,4-triazole (btr).

Sa structure est représentée à la figure I.13.

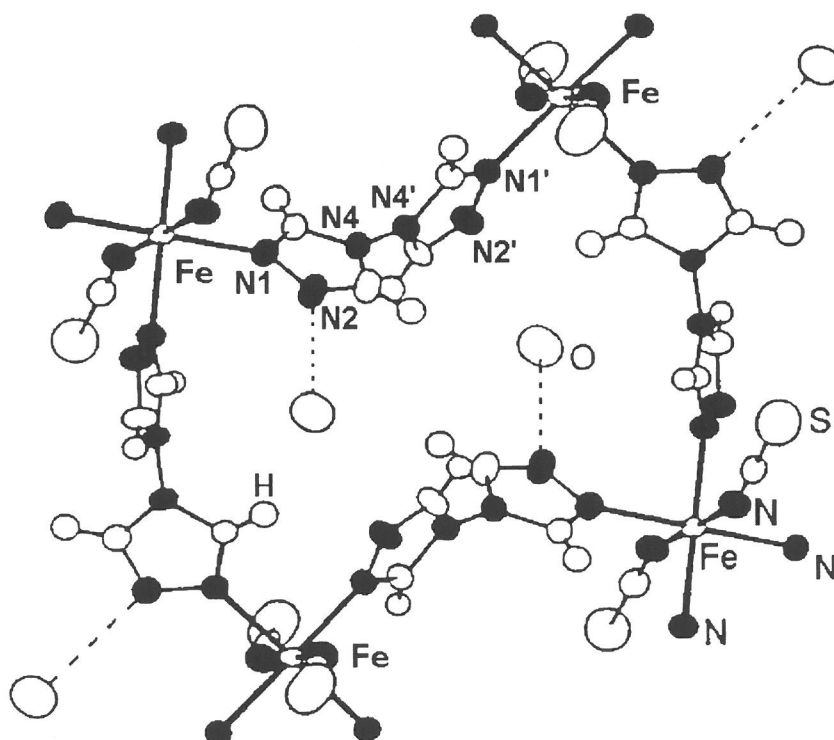


Figure I.13 : Partie de la structure de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T = 293 \text{ K}$)¹²¹.

Chaque ion Fe(II) est entouré par quatre ligands btr qui relient les sites actifs par des atomes d'azote situés en position 1 et 1', conduisant à une structure bidimensionnelle, la troisième

dimension étant bloquée par des NCS^- coordonnés au Fe(II) en position trans. Les molécules d'eau qui sont non-coordinées, sont reliées par liaison hydrogène aux atomes d'azote des ligands btr, occupant les positions 2 ou 2'. Ce composé présente une TS extrêmement abrupte ($T_{1/2}^{\uparrow} = 144,5 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\downarrow} = 123,5 \text{ K}$) avec une hystérésis de 21 K, comme cela est représenté sur la figure I.14.

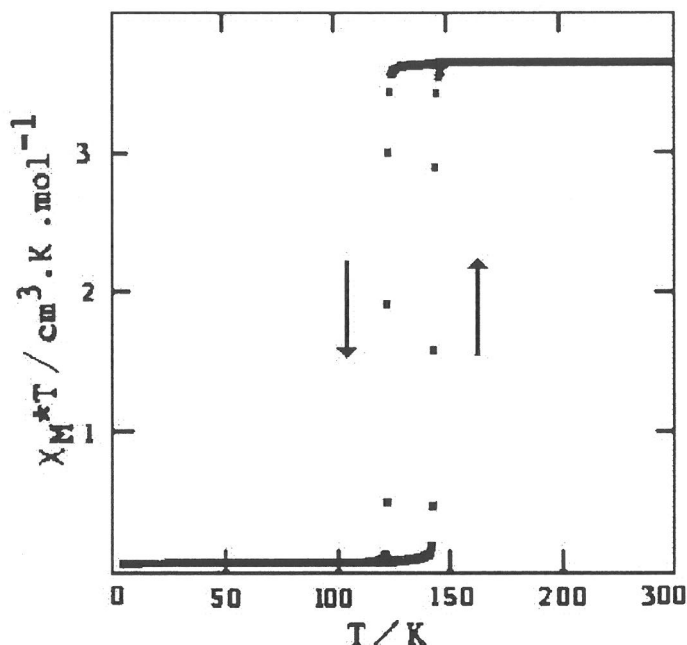


Figure I. 14 : Courbe $\chi_M T = f(T)$ pour $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les composés de formule $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{entz})_3\}_2](\text{Anion})_2$ avec $\text{Anion} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$ décrits récemment par Rudolf et al., représentent les premiers exemples de composés supramoléculaires à base de 1-R-tétrazole¹²². Le ligand utilisé de formule $\text{N}(\text{entz})_3 = \text{tris}[(\text{tétrazole-1-yl})\text{-éthane}]$ amine, représenté ci-dessous, coordine les ions Fe(II) par l'intermédiaire de l'azote N4 pour former un réseau bidimensionnel^{123,124}.

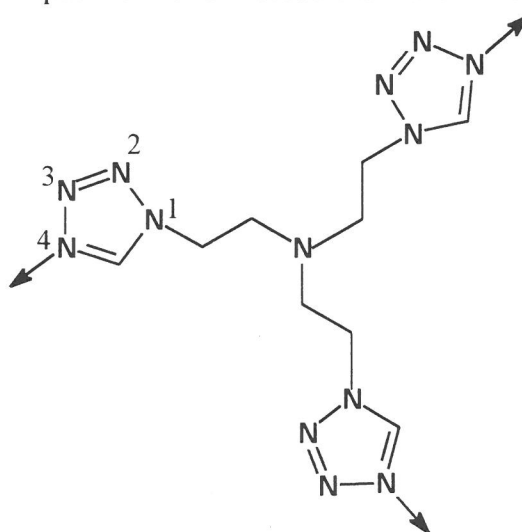


Schéma I.5 : $\text{tris}[(\text{tétrazol-1-yl})\text{-éthane}]$ amine ($\text{N}(\text{entz})_3$).

Des transitions complètes extrêmement abruptes ont été observées pour le dérivé avec l'anion BF_4^- ($T_{1/2}^{\uparrow} = 176$ K et $T_{1/2}^{\downarrow} = 167$ K) ainsi que pour le composé avec l'anion ClO_4^- ($T_{1/2}^{\uparrow} = 168$ K et $T_{1/2}^{\downarrow} = 157$ K)¹²⁵ mettant en évidence dans les deux cas une hystérésis de 9 K, confirmée par mesures magnétiques et Mössbauer. Un autre exemple de composé bidimensionnel est donné par le caténane $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ avec $\text{tvp} = 1,2\text{-bis-(4-pyridyl)-éthylène}$ ¹²⁶.

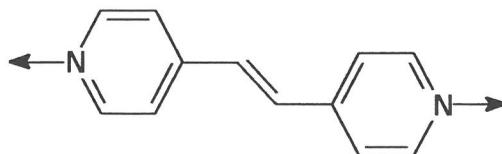


Schéma I.6 : 1,2-bis-(4-pyridyl)-éthylène (tvp).

Sa structure est constituée de deux réseaux bidimensionnels perpendiculaires entrelacés. Les propriétés magnétiques ont révélé une transition assez abrupte autour de 215 K, mais se produisant sans hystérésis thermique. Enfin, signalons un dernier composé bidimensionnel de formule $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ qui présente une TS discontinue avec une hystérésis thermique de 12 K ($T_{1/2}^{\uparrow} = 200$ K, $T_{1/2}^{\downarrow} = 188$ K)³³. Les groupes cyanure sont bidentés et jouent le rôle de ponts.

I.3. Différentes perturbations et applications des matériaux moléculaires à transition de spin

I.3.1. Transitions de spin induites par la pression, la lumière

L'application d'une pression extérieure peut induire une transition $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ car la sphère de coordination de l'état BS est moins volumineuse que celle de l'état HS. Ce nouveau type de transition piézo-induite a été étudié en détail par Drickamer⁷⁴ sur le système $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et sur ses dérivés¹²⁷⁻¹³⁰. D'autres composés ont ensuite été étudiés en fonction de la pression¹³¹⁻¹³⁴.

Le passage le plus spectaculaire entre les états BS et HS est sans aucun doute celui provoqué par une irradiation lumineuse. Depuis la découverte de l'effet LIESST (Light - Induced Excited Spin State Trapping) en 1984 par Decurtins et al.¹³⁵ lors de l'étude spectroscopique du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, il est bien connu que l'on peut former un état métastable HS à des températures bien en dessous de la température de transition thermique en irradiant un composé BS avec une lumière de longueur d'onde appropriée¹³⁵⁻¹³⁷. Après excitation, le mécanisme du LIESST^{138, 139} fait intervenir un double croisement intersystème des états singulets excités vers l'état quintuplet $^5\text{T}_2$ par l'intermédiaire des états triplets de plus basse énergie ($^3\text{T}_1$, $^3\text{T}_2$) (voir figure I.15). L'état HS ainsi formé a une durée de vie qui dépend du composé étudié. Elle peut par exemple être quasi infinie ($> 10^6$ s) à 10 K pour $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ¹⁴⁰ ou être de 10 s à 6 K pour le système $[\text{Fe}_{0.0003}\text{Zn}_{0.9997}\{(\text{mepy})_3(\text{tren})\}](\text{PF}_6)_2$ avec mepy = méthylpyridine et tren = tris(2-aminoéthyl)amine¹⁴¹. Ce processus est également réversible¹⁴², le retour vers l'état BS s'effectuant en irradiant dans la bande d'absorption de l'état HS $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ ¹³⁸. Les deux mécanismes sont illustrés par le diagramme de Jablonski simplifié de la figure I.15 pour le

composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ où les flèches rectilignes représentent l'excitation $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ pour l'effet direct et $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ pour l'effet inverse alors que les flèches ondulées représentent la relaxation.

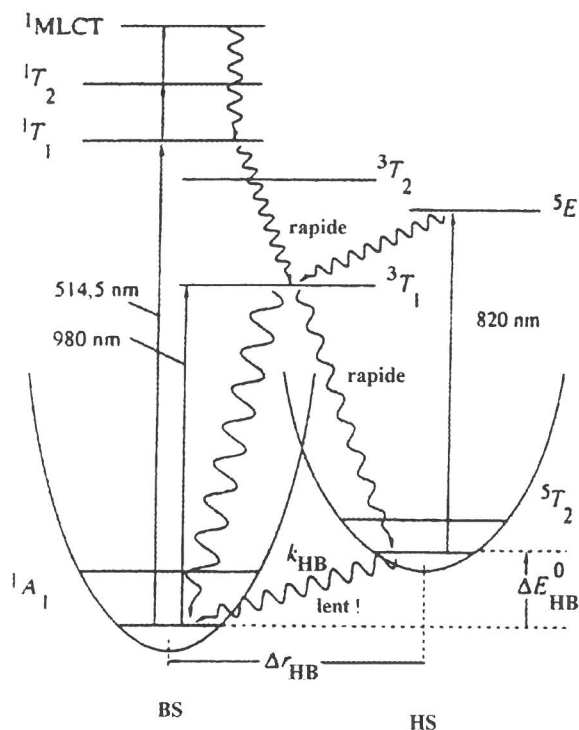


Figure I.15 : Illustration schématisée du mécanisme photophysique du LIESST et du LIESST inverse pour $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$.

L'effet LIESST a été observé sur de nombreux composés du Fe(II) comprenant un environnement FeN_6 ^{29,143}, mais également sur des composés comprenant un environnement différent tel que FeP_4Cl_2 ¹⁴⁴.

Il est bien connu que la relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ dans les composés à TS à l'état solide est fortement influencée par les effets coopératifs^{140,145}. Pour un matériau dilué, pour lequel une transition très douce, peu coopérative est observée, cette relaxation peut être décrite par une cinétique du premier ordre, c'est à dire par un déclin de type exponentiel. En revanche, pour un matériau à TS présentant de fortes interactions coopératives, la constante de vitesse k du processus de relaxation n'est plus indépendante de la fraction x_{HS} et des courbes de relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ de type sigmoïdales sont observées.

L'effet NIESST (Nuclear Decay Induced Excited Spin State Trapping) est analogue à l'effet LIESST à la différence que le passage vers l'état métastable HS ne se fait pas par le biais d'une irradiation lumineuse extérieure mais par l'intermédiaire d'une source lumineuse « interne », grâce à la désintégration radioactive d'atomes de ^{57}Co présents dans le matériau²⁹. Le mécanisme est le même que pour l'effet LIESST, excepté la première étape d'excitation ($^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$)^{30b-d}.

L'effet SOXIESST (Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping) est analogue à l'effet LIESST à la différence que l'irradiation est effectuée avec des rayons X « doux » d'énergie supérieure à celle d'une lampe standard (710 eV contre ~2-3 eV(Uv-vis))¹⁴⁶.

L'effet LD-LISC¹⁴⁷ (Ligand Driven - Light Induced Spin Change) permet d'obtenir une TS photo-induite « à haute température » à partir d'une modification photochimique du ligand, et cela contrairement à l'effet LIESST qui n'a été observé que jusqu'à 80 K¹⁴⁸. La photo-isomérisation *cis-trans* de certains ligands qui changent de conformation sous l'effet

d'un rayonnement a dans un premier temps été utilisée^{149,150}. A l'état fondamental, les ligands *cis* et *trans* sont stables de sorte que si l'état magnétique du Fe(II) est différent pour les deux isomères, cet effet peut être obtenu à température ambiante. Le phénomène a été observé récemment à la température ambiante mais uniquement en solution¹⁵¹.

I.3.2. Vers des applications

Depuis que l'utilisation des matériaux moléculaires à TS en tant qu'éléments actifs dans des systèmes pour l'électronique moléculaire a été proposée^{25,28,152}, de nombreuses équipes ont développé des recherches sur le sujet. Le changement de couleur associé à la transition a été utilisé par exemple pour des dispositifs d'affichage¹⁵³. Nous présenterons ici les conditions à remplir pour obtenir un matériau candidat à une application de type affichage et/ou stockage de l'information¹⁵³ :

- La TS doit être la plus **abrupte** possible. L'adressage thermique doit se produire très rapidement entre les états BS et HS, dans un intervalle de temps de l'ordre de la nanoseconde¹⁵⁴.

- La TS doit également présenter une **large hystérésis** thermique (~ 50 K) de sorte qu'une faible perturbation non désirée, comme par exemple une surchauffe, ne puisse effacer l'information inscrite.

- Les températures de transition doivent se trouver de part et d'autre de la **température ambiante**, le cas idéal étant atteint lorsque la boucle d'hystérésis est parfaitement centrée sur la température ordinaire.

- Une TS accompagnée d'un **changement de couleur** contrasté permet de différencier visuellement un matériau dans son état BS d'un matériau dans son état HS.

- Le matériau à TS doit être **stable chimiquement** à l'air, c'est à dire qu'il ne doit pas s'oxyder ni se dégrader au cours du temps.

La TS correspond à un transfert électronique intra-ionique²⁷, accompagné d'un renversement des spins, les électrons transférés des orbitales t_{2g} vers les orbitales e_g restant dans l'environnement immédiat de l'ion métallique. Ce phénomène est donc **sans fatigabilité**²⁷ dans la limite où les deux formes magnétiques sont stables et peut donc être reproduit un grand nombre de fois. Il n'en est pas de même de la photo-isomérisation des photochromes organiques. Ceux-ci subissent une réaction photochimique généralement réversible, mais se dégradent progressivement au cours de cycles d'utilisation successifs¹⁵⁵. Ce dernier critère est d'un intérêt majeur pour les applications.

La figure I.16 représente la courbe de réponse d'un système présentant toutes les caractéristiques pour être proposé pour une application de ce type, fonctionnant autour de la température ambiante. Que l'on parte de l'état BS ou HS, on peut stocker une information de type binaire 0/1.

Pour des raisons expérimentales, l'adressage optique semble de loin le plus approprié et c'est vers cette voie que la majorité des recherches devraient s'orienter à l'avenir. A cet

égard, des applications de l'effet LIESST pour le traitement des données optiques ont déjà été proposées^{152,156,157}.

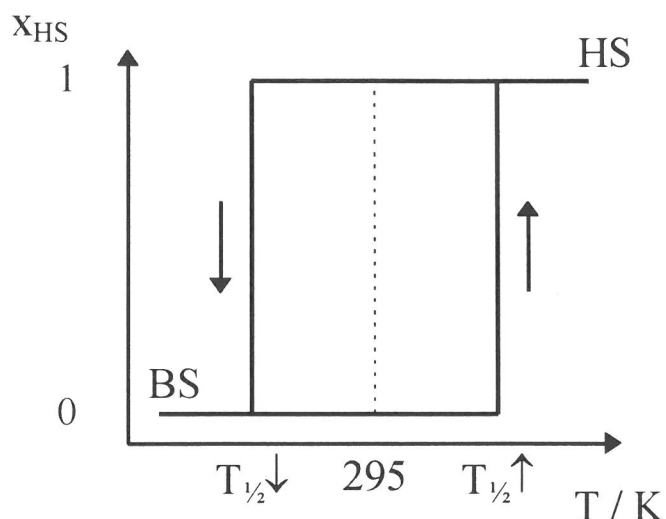


Figure I.16 : Système idéal pour être utilisé en tant qu'afficheur.

I.4. Composés de coordination avec des triazoles[†] et des tétrazoles

Parmi les nombreux hétérocycles azotés existant, une attention plus particulière sera portée aux dérivés du 1H-1,2,4-triazole (Htrz) et du 1H-tétrazole.

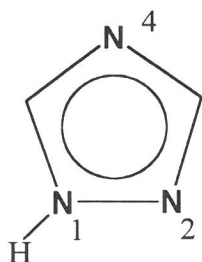
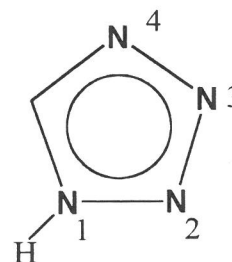


Schéma I.7 : 1H-1,2,4-triazole



1H-tétrazole.

Une particularité bien connue de ces hétérocycles est leur tautomérie. Le 1H-tétrazole peut se présenter sous la forme de deux tautomères (schéma I.8), alors que le 1H-1,2,4-triazole peut se présenter sous la forme de trois tautomères. L'atome d'hydrogène peut en effet se situer sur chaque atome d'azote du cycle aromatique (schéma I.9). Dans les deux cas, la forme 1H est la plus stable à l'état solide^{158,159}.

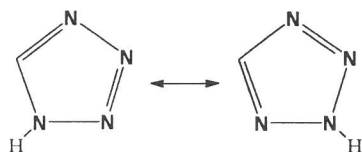


Schéma I.8 : Tautomères-NH du tétrazole.

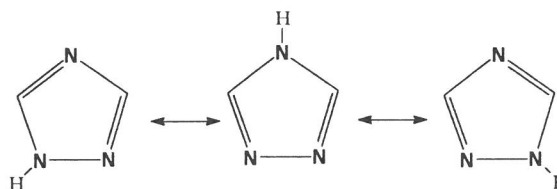


Schéma I.9 : Tautomères-NH du 1,2,4-triazole.

[†] Dans la suite du manuscrit, on utilisera parfois le terme triazole pour désigner un 1,2,4-triazole.

La présence de cette tautomérie conduit à une variété de modes de coordination du 1,2,4-triazole avec les ions métalliques. Ainsi, le ligand triazole peut se comporter comme un ligand monodente, bidenté ou tridenté. Par exemple, le mode de coordination bidenté permet au ligand de former un pont entre les métaux pour faciliter ainsi l'obtention de composés de coordination polynucléaires, comme cela est représenté ci-dessous.

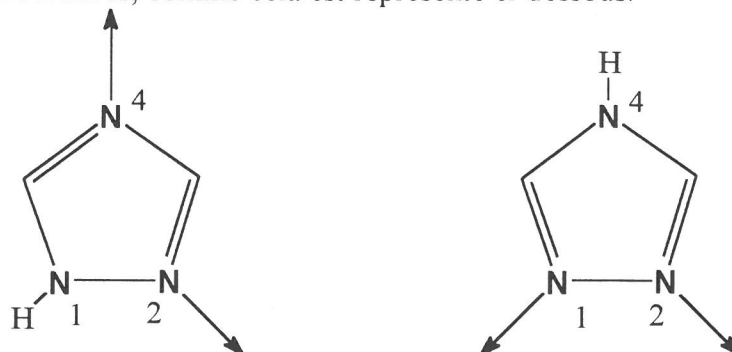


Schéma I.10 : Modes de coordination bidenté pour le 1H(4H)-1,2,4-triazole.

Nous nous sommes intéressé essentiellement aux ligands 4R-1,2,4-triazole et aux 1R-tétrazole, qui sont représentés ci-dessous. Ces dérivés ne présentent pas de tautomérie.



Schéma I.11 : 4-R-1,2,4-triazole (Rtrz)

1-R-tétrazole (Rtz).

I.4.1. Composés de coordination avec les ligands 1H-1,2,4-triazole et ses dérivés

I.4.1.1. Composés mononucléaires

A notre connaissance, très peu de composés mononucléaires à base de dérivés du 1,2,4-triazole sont connus et, contrairement aux tétrazoles ou aux isoxazoles, aucun composé mononucléaire de formule $[\text{Fe}(\text{ligand})_6]^{2+}$ n'a été signalé. Avec le 1H-1,2,4-triazole, le mode de coordination par l'azote N4 a été observé pour les composés $[\text{Mn}(\text{Htrz})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^{160}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{Htrz})\text{Cl}_3]^{161}$. Pour le premier, la sphère de coordination est complétée par un anion sulfate et quatre molécules d'eau donnant un environnement MnNO_5 alors que pour le second, le Fe(III) se trouve dans un environnement FeN_3Cl_3 . Ce dernier composé ne présente pas de transition de spin. L'utilisation d'un 1-R-1,2,4-triazole favorise également une coordination par l'azote 4. Ceci a été observé pour le composé mononucléaire $[\text{Ni}(\text{1-hyphtrz})_4(\text{NCS})_2]$ avec 1-hyphtrz = 1-(p)-hydroxyphényl-1,2,4-triazole dans lequel l'ion Ni(II) est entouré par six atomes d'azote provenant de quatre groupements triazole et de deux anions NCS^- en position trans¹⁶².

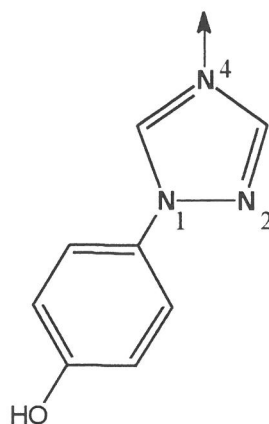


Schéma I.12 : 1-(p)-hydroxyphényl-1,2,4-triazole (1-hyphtrz).

Haasnoot et al. ont également décrit un composé de formule $[\text{Fe}(\text{1-phtrz})_4(\text{NCS})_2]$ avec 1-phtrz = 1-phényl-1,2,4-triazole présentant un effet thermochromique¹⁶³ mais qui n'a pas été étudié plus avant.

Si l'on utilise un 4-R-1,2,4-triazole, la position 4 est substituée, ce qui favorise une coordination par l'atome d'azote 1 et/ou 2. Quelques exemples de coordination par l'azote N1 ont été rencontrés pour les composés mononucléaires $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{mtrz})]^{164}$ avec mtrz = 4-méthyl-1,2,4-triazole, $[\text{Zn}(\text{tbutrz})_2(\text{NCS})_2]^{165}$ avec tbutrz = 4-tertiobutyl-1,2,4-triazole et $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_4(\text{H}_2\text{O})]^{166}$. Le mode bidente conduit à des composés polynucléaires car le 1,2,4-triazole a une forte tendance à relier les métaux divalents.

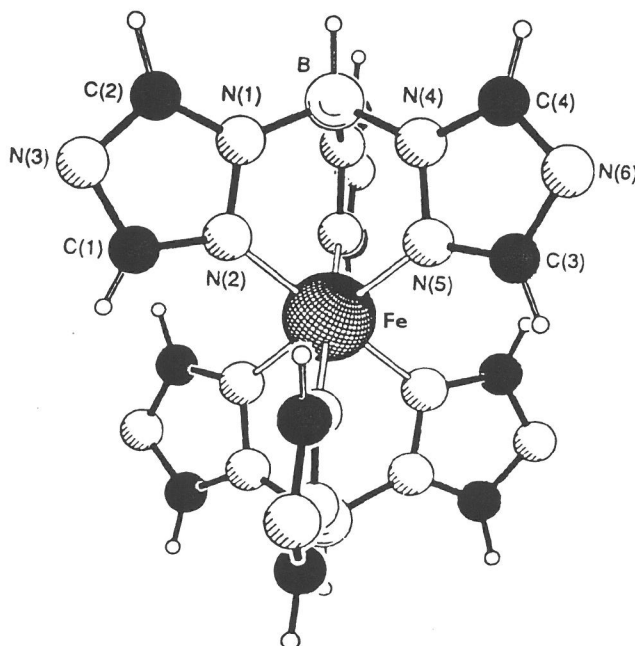


Figure I.17 : Vue de l'unité mononucléaire de $[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{trz})_3\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁷.

L'expérience révèle qu'avec les ligands 1,2,4-triazole, un matériau à TS ne peut être obtenu que si un environnement FeN_6 est respecté⁴⁰. Cette situation est rencontrée pour quelques composés mononucléaires de type chélates pour lesquels le triazole se coordine de façon monodente par l'intermédiaire de l'azote N1. Citons par exemple le composé

$[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{trz})_3\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{HB}(\text{trz})_3$ = hydrotris(1,2,4-triazolyl)borate dont la structure résolue à la température ambiante¹⁶⁷ est présentée sur la figure I.17. L'ion $\text{Fe}(\text{II})$ se trouve dans un octaèdre régulier formé par les six atomes d'azote provenant des trois groupements triazole portés par les deux triazolyl-borate. La vue de l'arrangement cristallin révèle des molécules $[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{trz})_3\}_2]$ isolées organisées en couche, séparées par des molécules d'eau non-coordinées, deux d'entre elles étant reliées par liaisons hydrogène au ligand. L'ion $\text{Fe}(\text{II})$ est dans son état BS, ce qui est confirmé par la distance $\text{Fe} - \text{N} = 1,99 \text{ \AA}$ à la température ambiante¹⁶⁷. L'étude des propriétés magnétiques de $[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{trz})_3\}_2]$ a révélé une TS assez abrupte au-delà de la température ambiante ($T_{1/2} = 333 \text{ K}$)^{167,168,169}. La transition a également été étudiée par les spectroscopies Mössbauer¹⁷⁰, Uv-visible¹⁷⁰ et infrarouge¹⁶⁹. Dans ce dernier cas, il a été possible de la suivre de façon indirecte, en suivant l'évolution des vibrations du cycle triazole. D'autres composés à TS du $\text{Fe}(\text{II})$ de type chélates de formule $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{Anion})_2]$ avec $\text{abpt} = 3,5\text{-bis(pyridin-2-yl)-4-amino-1,2,4-triazole}$ et $\text{Anion} = \text{NCS}$, NCSe , TCNQ (= 7,7',8,8'-tetracyanoquinodiméthane) ont également été publiés^{171,172}. La coordination s'effectue par l'intermédiaire de l'azote N2 et de l'azote du groupement pyridil. Les transitions observées sont graduelles.

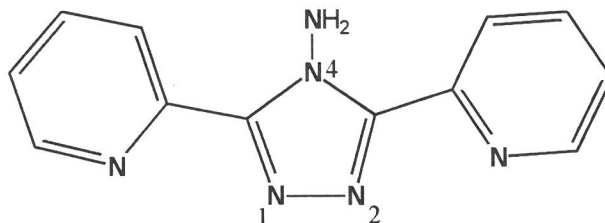


Schéma I.13 : 3,5-bis(pyridin-2-yl)-4-amino-1,2,4-triazole (abpt).

I.4.1.2. Composés polynucléaires

Les composés de coordination polynucléaires contenant des dérivés du 1,2,4-triazole ont connu un regain d'intérêt ces dix dernières années. Plusieurs études se sont focalisées sur les corrélations magnéto-structurales pour les composés comprenant des métaux(II) de transition avec des ponts $\text{N1}, \text{N2}$ -1,2,4-triazole¹⁷³⁻¹⁷⁹. En outre, les dérivés du $\text{Fe}(\text{II})$ polymériques ont conduit à de nombreux composés présentant des TS coopératives avec effet d'hystérésis, accompagnées d'un changement de couleur contrasté du rose au blanc, pouvant être proposés pour diverses applications en électronique moléculaire¹⁵⁴. Nous nous proposons de discuter en détail ces composés en présentant les composés binucléaires, trinucléaires et enfin polymériques de cette famille.

Composés binucléaires

L'utilisation de ligands 4-R-1,2,4-triazole et d'anions coordinants NCS^- a conduit à une série de composés binucléaires de formule générale $[\text{M}_2(\text{Rtrz})_{5-y}(\text{H}_2\text{O})_y(\text{NCS})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour lesquels les ions métalliques sont reliés par des triples ponts $\text{N1}, \text{N2}$ -1,2,4-triazole. Ces composés sont rappelés dans le tableau I.3.

M (II)	Substituant R	y	x	Réf.
Fe	amino	0	2	105
Mn	méthyl	0	0	180
Mn, Co	éthyl	1	2	181
Ni	éthyl	1	2	181, 182
Fe	éthyl	1	2	106, 181
Co, Ni	allyl	1	2	183
Mn, Fe	allyl	0	0	183
Mn, Fe	t-butyl	1	0	184
Fe	phényl	0	2,5	40
Co	phényl	0	2,7	185

Tableau I.3 : Composés binucléaires de formule $[M_2(Rtrz)_{5-y}(H_2O)_y(NCS)_4] \cdot xH_2O$.

Il ne semble pas y avoir de corrélation entre l'augmentation de la taille du substituant sur l'azote *N4* du triazole avec le nombre de molécules d'eau coordonnées ou non à l'ion métallique. Un composé binucléaire du Fe(III) de formule $[Fe_2(NH_2trz)_3(NO_3)_6]$ a récemment été découvert¹⁸⁶. Dans ce composé, les 4-amino-1,2,4-triazole sont supposés former un triple pont entre les ions ferriques, les anions nitrate devant compléter la sphère de coordination FeN_6 . Notons enfin l'assemblée pentanucléaire de Kolnaar et al^{40,107} qui est constituée de deux unités binucléaires et d'une unité mononucléaire et dont la structure a été décrite au paragraphe I.2.3.

Composés trinucéaires

Des composés trinucéaires linéaires de formule $[M_3(tbutrz)_8(NCS)_4](NCS)_2 \cdot 9H_2O$ avec $M = Co(II), Ni(II)$ et $[Co_3(tbutrz)_4(NCS)_6] \cdot 2H_2O$, avec des anions NCS^- sont également connus¹⁸⁴. L'utilisation d'anions non-coordinants conduit à des composés de formule générale $[M_3(Rtrz)_{12-y}(H_2O)_y](Anion)_6 \cdot xH_2O$ pour lesquels les ions métalliques sont reliés par des triples ponts *N1,N2*-1,2,4-triazole. La première structure cristalline confirmant cette formule fut trouvée pour $[Ni_3(Htrz)_6(H_2O)_6](NO_3)_6 \cdot 2H_2O$ ¹⁸⁷, dans laquelle les extrémités du trinucéaire linéaire sont occupées par des molécules d'eau reliées par liaisons hydrogène aux anions nitrate non-coordinés. De nombreux trinucéaires ont été découverts par la suite et la plupart des composés du Fe(II) présentent une TS sans hystérésis thermique, généralement assez douce, et qui dépend comme attendu des interactions rencontrées dans le solide. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.4 qui suit.

La structure de $[Fe_3(etrz)_6(H_2O)_6](CF_3SO_3)_6$, déterminée dans les états BS et HS¹¹³, a été décrite au paragraphe I.2.3.

M (II)	Substituant R	y	Anion	x	T _½	Réf.
Cu	éthyl	3	CF ₃ SO ₃ ⁻	0	-	188
Cd	éthyl	3	CF ₃ SO ₃ ⁻	3	-	188
Mn, Co, Ni	éthyl	6	CF ₃ SO ₃ ⁻	0	-	188
Zn	éthyl	6	CF ₃ SO ₃ ⁻	0	-	189
Fe	éthyl	6	CF ₃ SO ₃ ⁻	0	202	113
Fe	isopropyl	6	CF ₃ SO ₃ ⁻	0	187	114
Fe	isopropyl	6	I ⁻	0	195	190
Fe	isopropyl	6	BF ₄ ⁻	0	194	190
Fe	isopropyl	6	tosylate	2	242	114
Fe	isopropyl	6	Br ⁻	4	355	190
Fe	isopropyl	4	I ⁻	8	195	190
Fe	diméthylamino	6	ClO ₄ ⁻	2	175	191
Fe	m-toluyl	6	tosylate	0	200	192
Fe	m-toluyl	6	BF ₄ ⁻	0	-	192
Fe	p-anisyl	6	tosylate	4	245	192
Fe	p-anisyl	6	tosylate	0	330	192
Fe	p-anisyl	4	BF ₄ ⁻	2	-	192

Tableau I.4 : Composés trinocléaires de formule [M₃(Rtrz)_{12-y}(H₂O)_y](Anion)₆•xH₂O.

Composés polymériques

a) Chaînes polynucléaires

Considérons dans un premier temps les chaînes linéaires dans lesquelles les métaux de transition sont reliés par des triples ponts N1,N2-1,2,4-triazole. Rappelons que ce lien direct dans les dérivés du Fe(II) de cette famille est supposé favoriser une forte coopérativité, celle-ci pouvant se propager de manière efficace le long de la chaîne polymérique.

L'utilisation du ligand Htrz peut conduire à l'obtention de composés de ce type, de formule générale [M(Htrz)₂trz](Anion), qui ont été décrits pour la première fois par Haasnoot et al.¹¹⁵ pour M = Mn(II), Fe(II), Co(II) et Zn(II) et Anion = BF₄⁻. Un peu plus tard, Kröber et al. ont préparé deux composés de formule [Fe(Htrz)₂trz](BF₄), sans molécules de solvant dans leur maille, mais aux propriétés de TS différentes suivant le solvant de synthèse utilisé¹⁹³. Un composé au Ni(II) ainsi que les composés du Fe(II) avec les anions = BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻ ont également été étudiés par Goodwin et al.¹⁹⁴ dans le même temps. L'utilisation d'un 4-R-1,2,4-triazole peut conduire à des composés du même type de formule [M(Rtrz)₃](Anion)₂•xH₂O. Typiquement, les dérivés polymériques du Fe(II) se présentent sous la forme de poudres fines microcristallines et il n'a pas été possible pour le moment d'obtenir des monocristaux pouvant être soumis à une étude radiocristallographique. Par conséquent, il a été fait appel à la technique EXAFS, qui permet de sonder directement la structure locale de l'ion métallique. L'analyse détaillée d'un signal attribué à la diffusion multiple a permis de détecter

l'alignement des ions Fe(II) dans ces composés^{116,195}. Ces études permirent de conclure que $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 4H-1,2,4-triazole ; trz = 1,2,4-triazolato) sont bien constitués de chaînes linéaires dans lesquelles les ions Fe(II) sont reliés par des triples ponts $N1, N2$ -1,2,4-triazole avec des distances Fe – Fe de 3,65 Å dans l'état BS¹¹⁶, la structure de celles-ci ayant été déjà présentée au paragraphe I.2.3. Bien qu'il n'existe aucune données cristallographiques pour ces composés du Fe(II), il est probable que leur structure soit comparable à celle de $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ partiellement décrite par Sinditskii et al.¹⁹⁶.

Les composés à TS de formule $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s'avèrent être les plus nombreux. Cela est dû à ce que l'on peut jouer sur la nature des substituants en position 4 du triazole, sur l'anion, le nombre de molécules d'eau incorporées dans le réseau ou encore le solvant de synthèse utilisé. Pour illustrer cette diversité de comportement, nous avons choisi de présenter dans le tableau I.5 les caractéristiques de TS des composés formés avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole. Ces composés, après leur découverte par Lavrenova et al.^{118,197}, ont été les plus étudiés^{119,153,154,191,198-202}.

Anion	x	ES [†]	T _{1/2} ↑	T _{1/2} ↓	ΔT	Solvant	Réf.
Cl ⁻	0	BS	332	317	15	EtOH	198
NO ₃ ⁻	0	BS	342	310	32	EtOH	118
NO ₃ ⁻	0	BS	348	313	35	EtOH/eau	119
Br ⁻	1	BS	302	284	18	EtOH	118
Br ⁻	1	BS	307	279	28	MeOH/eau	153
I ⁻	0	HS	275	267	8	EtOH/eau	105
BF ₄ ⁻	0	BS	335	307	28	EtOH/eau	118
BF ₄ ⁻	0	HS	255	248	7	MeOH	153
ClO ₄ ⁻	0	HS	210	210	0	EtOH	118
CF ₃ SO ₃ ⁻	0	HS	188	188	0		120
MeSO ₃ ⁻	0	BS	299	295	4	EtOH	199, 200
MeSO ₃ ⁻	1	HS	295	269	26	eau	199, 200
EtSO ₃ ⁻	0	BS	322	315	7	EtOH	200
EtSO ₃ ⁻	1	BS	324	300	24	eau	200
tosylate	0	HS	296	279	17	MeOH	201
SO ₄ ^{2-‡}	0	BS	343	335	8	eau	202

[†] Etat de spin observé à la température ambiante ; [‡] Dianion

Tableau I.5 : Récapitulation des composés de la série $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Les TS de ces matériaux sont généralement très abruptes avec effet d'hystérésis comme pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ qui possède une hystérésis de 35 K¹¹⁹ (voir figure I.18). Elles peuvent être assez douces comme pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ ¹⁵³ ou encore s'accompagner d'un départ des molécules d'eau lors de la transition comme pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁰¹.

L'influence bien connue des anions non-coordinés sur le régime de TS permet donc de déplacer les boucles d'hystérésis sur une large gamme de température allant de 188 à 348 K,

incluant la température ambiante. Une autre stratégie consiste à utiliser un mélange de ligands, voire d'anions, afin de régler le régime de TS sur la température désirée. Cette stratégie a été utilisée avec succès pour les systèmes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁰³ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})](\text{NO}_3)_{2-x}(\text{BF}_4)_x$ ^{154,198} qui ont été proposés récemment pour fonctionner en tant qu'afficheurs sur substrat souple^{153,154,204}.

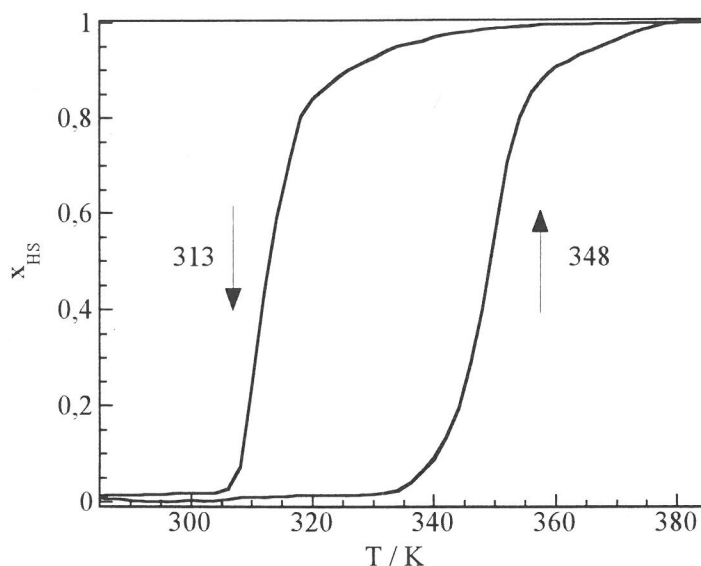


Figure I.18 : Courbe $x_{\text{HS}} = f(T)$ pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$.

Il existe également d'autres chaînes polynucléaires dans lesquelles les ions métalliques sont reliés par des anions pontants et des $\mu\text{-}N1/N2\text{-}1,2,4\text{-triazole}$. C'est le cas par exemple, pour les composés $[\text{M}(\text{Htrz})\text{X}_2]$ avec $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$, $\text{X} = \text{Cl}$ ²⁰⁵⁻²⁰⁷; $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$, $\text{X} = \text{Br}$ ^{205,208} ou encore $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})\text{X}_2]$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ ²⁰⁹, Br ²¹⁰ avec des halogènes comme anions, le dérivé du $\text{Fe}(\text{II})$ ne présentant pas de TS²⁰⁵. Citons encore $[\text{Cd}_2(\text{t-butrz})_3(\text{NCS})_4]$ qui est une chaîne zig-zag infinie dans laquelle l'anion NCS^- participe au pont entre les atomes de $\text{Cd}(\text{II})$ ²¹¹. L'utilisation du 4,4'-bis-1,2,4-triazole conduit également à une chaîne zigzag de formule $[\text{Mn}(\text{btr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]$ ²¹², bien que l'on puisse s'attendre à d'autres types d'édifices avec ce type de ligand, comme on l'a vu précédemment.

b) Composés polynucléaires bidimensionnels

Les composés de la famille $[\text{M}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2]$ ²¹³ avec $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ ainsi que le composé $[\text{Fe}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$ ²¹⁴ avec $\text{tp} = 1,2,4\text{-triazolo}[1,5\text{-}a]\text{pyrimidine}$ possèdent une structure en couche bidimensionnelle dans laquelle le triazole est relié aux métaux adjacents par l'intermédiaire des atomes d'azote $N2$ et $N4$. Cependant, les dérivés du $\text{Fe}(\text{II})$ ne présentent pas de TS. Une structure similaire a également été trouvée pour $[\text{Zn}(\text{trz})\text{Cl}]$, le mode de coordination tridentate étant adopté par le groupe triazolato²¹⁵. En revanche une TS abrupte a été observée pour le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCSe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $(T_{1/2}^{\uparrow} = 217 \text{ K} \text{ et } T_{1/2}^{\downarrow} = 211 \text{ K})$ ²¹⁶. Sa structure est analogue à celle du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui a été présentée au paragraphe I.2.3. D'autres composés de coordination avec le ligand btr seront décrits au chapitre VIII.

1.4.1.3. Rappel sur les études de la propagation du superéchange magnétique dans les composés polynucléaires du cuivre(II) coordonnés par des ligands 1,2,4-triazole

Afin d'accéder à une meilleure compréhension de la propagation du superéchange magnétique par l'intermédiaire de ponts diatomiques N–N, les structures et les propriétés magnétiques de composés binucléaires du cuivre(II) doublement pontés par des *N1,N2*-1,2,4-triazole ont été examinées. Ces composés contiennent des dérivés du 1,2,4-triazole polyfonctionnels possédant des substituants avec des atomes d'azote donneurs formant ainsi des cycles chélates à cinq chaînons¹⁷³⁻¹⁷⁹. Les ions cuivre(II) sont reliés par deux ligands 1,2,4-triazole pontant par les azotes *N1,N2* dans le plan de coordination équatorial comme cela est représenté sur la figure I.19.

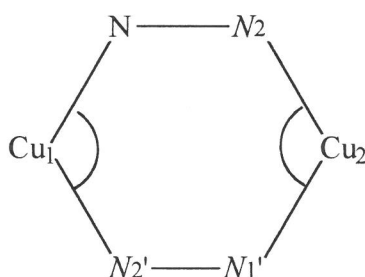


Figure I.19 : Représentation schématique des atomes constituant le réseau pontant pour un composé binucléaire du Cu(II).

Pour cette classe de composés, des corrélations magnétostructurales purent être établies pour la première fois¹⁷⁷. En fait, l'interaction magnétique est propagée par l'intermédiaire des orbitales $d_{x^2-y^2}$ des ions Cu(II) qui interagissent avec les orbitales σ des atomes d'azote du ligand pontant. Des changements pour les longueurs de liaisons Cu – N tout comme pour les angles Cu – N – N sont donc susceptibles d'influencer directement l'efficacité du chemin d'échange. Il a pu être prouvé expérimentalement que la valeur du paramètre d'interaction isotropique J est maximale lorsque les ligands 1,2,4-triazole relient les ions Cu(II) de la façon la plus symétrique possible, les angles N – Cu – N devenant proche de 90° . L'augmentation de ces angles, qui est dans la plupart des cas accompagnée par une géométrie asymétrique des ligands μ -*N1,N2*-1,2,4-triazole pontants, conduit à une diminution de J . Par conséquent, l'on peut dire qu'il existe une certaine similarité en ce qui concerne la dépendance de J avec les paramètres structuraux, avec la relation trouvée pour des composés plans du cuivre(II) reliés par deux ponts hydroxo²¹⁷.

La poursuite de ces recherches devrait donc s'orienter vers la propagation de cet échange isotropique par l'intermédiaire de triple ponts *N1,N2*-1,2,4-triazole. Des liens de ce type sont connus pour de nombreux composés comprenant différents ions de transition divalents principalement des binucléaires et trinucléaires, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent. Parmi les systèmes au cuivre(II), le composé trinucléaire linéaire de formule $[\text{Cu}_3(\text{metrz})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (metrz = 3-méthyl-4-éthyl-1,2,4-triazole) a été caractérisé structurellement, mais les données magnétiques ne purent être interprétées de façon satisfaisante²¹⁸. Enfin, une étude cristallographique non détaillée a également été

publiée pour la chaîne linéaire $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁹⁶ mais les propriétés magnétiques n'ont pas été étudiées.

I.4.2. Composés du Fe(II) à transition de spin avec des ligands 1-R-tétrazole

En 1982, P. L. Franke a étudié la chimie de coordination des tétrazoles et a décrit plus particulièrement une série de composés mononucléaires de formule $[\text{M}^{\text{II}}(1\text{-alkyltétrazole})_6](\text{Anion})_2$ dans lesquels les ligands se coordinent à l'ion métallique par l'azote N4 ¹⁵⁸.

Peu après, P. Gülich et ses collaborateurs ont porté leur attention sur la série de composés à TS du Fe(II) de cette famille, qui se prêtent à des études du phénomène de TS sous irradiation^{25,29,30}. A titre d'exemple, la structure de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ résolue à température ambiante est présentée à la figure I.20.

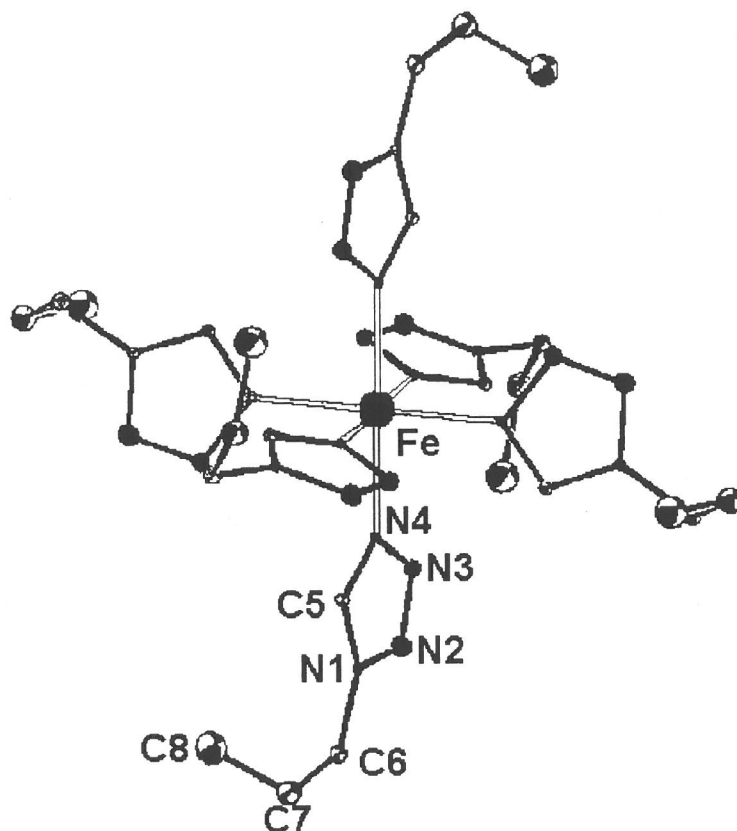


Figure I.20 : Structure de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à 293 K¹⁵⁸.

Le composé cristallise dans une maille rhomboédrique dans l'état HS avec un groupe d'espace $R\bar{3}$ ^{94,158}. L'ion Fe(II) est entouré par six groupements propyltétrazole équivalents et la distance Fe – N est égale à 2,176(4) Å^{94,158} à 293 K. La diffraction des rayons X montre un octaèdre de Fe(II) quasiment régulier avec des angles N – Fe – N très proches de 90°⁹⁴. Les

principales caractéristiques des TS thermo-induites des autres composés de cette famille sont reportées dans le tableau I.6.

Alkyl	Anion	$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$	ΔT	Transition	$x_{HS}(BT)^\dagger$	Réf.
méthyl	BF_4^-	75	75	0	Abrupte	50	219
méthyl	ClO_4^-	63	63	0	Abrupte	50	220, 221
méthyl	PF_6^-	204	204	0	Graduelle		222
méthyl	$CF_3SO_3^-$	174	158	16	Tp^\ddagger	65	223
éthyl	BF_4^-	105	105	0	Graduelle	42	224
propyl	BF_4^-	135	128	7	Tp, abrupte	0	39,94
propyl	ClO_4^-	158	158	0	Graduelle	0	225
propyl	PF_6^-	74	74	0	Abrupte	0	226
isopropyl	BF_4^-	72	72	0	Graduelle	70	93
butyl	BF_4^-	128	128	0	Graduelle	0	106
octyl	BF_4^-	148	148	0	Abrupte	0	227

$^\dagger x_{HS}(BT)$: fraction résiduelle HS à basse température. $^\ddagger Tp$: transition de phase cristallographique.

Tableau I.6 : Caractéristiques des TS thermo-induites pour la série $[Fe(1-alkyl-tétrazole)_6](Anion)_2$.

Une variété de comportements de TS thermo-induites peut donc être obtenue suivant l'anion ou le groupement alkyl utilisé. Les transitions peuvent être extrêmement abruptes, par exemple $[Fe(mtz)_6](BF_4)_2$ ou graduelles, par exemple $[Fe(mtz)_6](PF_6)_2$. Par ailleurs, une forte interdépendance entre structure cristalline et caractéristiques de TS a été mise en évidence pour cette série²²⁴. Par exemple, le composé $[Fe(mtz)_6](BF_4)_2$ présente deux ions cristallographiquement différents²¹⁹. Le premier Fe(II) voit son volume diminuer pendant la TS alors que le second reste HS sur tout l'intervalle de température. Par conséquent, une transition incomplète est observée. Celle-ci laisse 50 % des ions Fe(II) dans l'état HS. Ces matériaux ne présentent pas d'effet d'hystérésis sauf si leur transition est associée à une transition de phase cristallographique, comme c'est le cas pour le composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$. Signalons enfin que, contrairement aux triazoles, ils ne possèdent pas de molécules d'eau dans leur réseau et sont tous dans l'état HS à la température ambiante.

I.5. Buts et objectifs visés

Les recherches développées dans cette thèse concerneront de nouveaux matériaux polynucléaires comprenant des ligands 4-R-1,2,4-triazole ou 1-R-tétrazole.

On s'intéressera dans un premier temps aux composés en chaîne de formule générale $[M^{II}(4-R-1,2,4-triazole)_3](Anion)_2 \cdot xSolvant$. Les dérivés du Fe(II) sont bien connus pour présenter des TS coopératives. Pourtant, peu d'informations structurales ou qualitatives sont disponibles sur ces systèmes. Notre premier objectif visera à en apporter. Nous essaierons ainsi de déterminer **quels sont les facteurs structuraux qui peuvent influencer la coopérativité de ces matériaux. L'influence de la nature du ligand, de l'anion, des molécules de solvant mais aussi des paramètres extérieurs comme la température ou la pression sera étudiée.** Par exemple, l'utilisation de ligands possédant une fonction hydroxyle en position 4 du triazole, capable de favoriser des contacts intra- ou intermoléculaires, sera proposée. De même, de nouveaux anions aromatiques possédant plusieurs substituants capables de former des liaisons hydrogène seront également utilisés. La spectroscopie EXAFS s'avérera un outil adéquat pour conclure quant à la linéarité de ces chaînes du Fe(II) dans les états BS et HS. D'autres informations structurales seront obtenues. Elles résulteront de la détermination des structures de deux chaînes du Cu(II) et d'un composé trinucéaire du Fe(II), et cela dans ses deux états de spin.

Notre deuxième objectif consistera à augmenter la dimensionnalité des systèmes considérés. La stratégie présentée au paragraphe I.2.3. qui consiste à utiliser des ligands possédant deux groupes coordinants, soit directement reliés, soit espacés, sera utilisée. Un pont alkyl reliant les positions 4 du triazole ou les positions 1 du tétrazole, sera sélectionné. Ainsi, des composés avec les ligands bis-triazole et bis-tétrazole seront-ils présentés.

RÉFÉRENCES

- (1) (a) L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1931**, 13, 809. (b) L. Cambi, L. Szegö, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei* **1932**, a15, 266. (c) idem **1932**, b15, 329. (d) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 259. (e) idem **1933**, 66, 656. (f) L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, 70, 2067.
- (2) W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184.
- (3) R. C. Stouter, D. W. Smith, E. A. Cleavenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1167.
- (4) J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 589.
- (5) J. Zarembowitch, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 255.
- (6) J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5535.
- (7) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5457.
- (8) P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241.
- (9) L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3503.
- (10) (a) D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 1322. (b) M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54(4), 421.
- (11) (a) J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7883. (b) M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 7669. (c) D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* **1987**, 6, 1912.
- (12) (a) W. Kläui, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 700. (b) P. Gülich, B. R. Mc Garvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3704. (c) G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2722.
- (13) (a) W. Eberspach, N. El Murr, W. Kläui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 915. (b) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3977.
- (14) L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 173.
- (15) R. L. Martin, A. H. White, *Transition Met. Chem.* **1968**, 4, 113.
- (16) E. König, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 471.
- (17) L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 161.
- (18) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 293.
- (19) P. Gülich, *Structure and Bonding(Berlin)* **1981**, 44, 83.
- (20) P. Gülich, *Adv. Chem. Ser.* **1981**, 194, 405.
- (21) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219.
- (22) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.
- (23) J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, 32, 1.
- (24) H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67.
- (25) P. Gülich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 1.
- (26) E. König, *Struct. Bonding(Berlin)* **1991**, 76, 51.
- (27) J. Zarembowitch, O. Kahn, *New J. Chem.* **1991**, 15, 181.
- (28) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH : New York, 1993, 53.
- (29) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109- *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.

- (30) (a) P. Gütllich, J. Jung, *J. Mol. Struct.* **1995**, 347, 21. (b) P. Gütllich, J. Jung, H. A. Goodwin, *NATO ASI Series* **1996**, Kluwer Academic, Dordrecht, 327. (c) P. Gütllich, J. Jung, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **1996**, 18(2-3), 107. (d) P. Gütllich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 305, 17.
- (31) O. Kahn, *Current Opinion Sol. State Mater. Sc.* **1996**, 1, 547.
- (32) R. Claude, J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret, A. Dworkin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4442.
- (33) T. Kitaziwa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6(1), 119.
- (34) F. Grandjean, G. J. Long, B. B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill et J. D. Holcomb, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4406.
- (35) G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J. P. Tuchagues dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335.
- (36) J. R. Sams, T. B. Tsin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 488.
- (37) W. L. Driessen, P. H. van der Voort, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 21, 217.
- (38) P. J. van Koningsbruggen, J. S. Miller, communication privée **1998**.
- (39) P. L. Franke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 5.
- (40) J. G. Haasnoot dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 299.
- (41) V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 21.
- (42) S. M. Nelson, P. D. A. McLLroy, C. S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1986**, 991.
- (43) W. S. J. Kelly, G. H. Ford, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 388.
- (44) M. Bacci, C. A. Ghilardi, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2798.
- (45) (a) W. Levason, C. A. Mc Auliffe, M. M. Khan, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1778. (b) F. Cecconi, M. Di Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3423. (c) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3430 (d) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1241.
- (46) H. L. Schäfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden **1980**, 462.
- (47) E. König, *J. Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 457
- (48) B. A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214
- (49) M. Mikami, *Acta. Cryst.* **1980**, B36, 275
- (50) M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1722.
- (51) M. Mikami-Kido, Y. Saito, *Acta Cryst.* **1982**, 38B, 452.
- (52) L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1565.
- (53) M. Mikami, K. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 566.
- (54) Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.* **1954**, 9, 766.
- (55) A. Hauser, Habilitation de l'Université de Mainz **1992**.
- (56) C. K. Jørgensen, Thèse de l'Université de Copenhague **1957**.
- (57) E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.

- (58) E. V. Dose, M. A. Hoselton, N. Sutin, M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1141.
- (59) R. A. Binstead, J. K. Beattie, T. G. Dewey, D. H. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6442.
- (60) I. Lawthers, J. Mc Garvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4280.
- (61) J. K. Mc Cusker, K. N. Walda, D. Madge, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 394.
- (62) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555.
- (63) P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Acad.* **1933**, *36*, 153.
- (64) H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. N. Müller, P. Gütllich, *Chem. Phys.* **1982**, *68*, 65.
- (65) M. Sorai, J. Ensling, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *18*, 199.
- (66) P. Gütllich, R. Link, H. G. Steinhäuser, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2509.
- (67) P. Gütllich, H. Köppen, R. Link, H. G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3977.
- (68) P. Ganguli, P. Gütllich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3429.
- (69) P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 517.
- (70) E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Letters* **1982**, *93*, 567.
- (71) H. Köppen, E.N. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütllich *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 348.
- (72) V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21.
- (73) J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseskou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4650.
- (74) C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
- (75) D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 405.
- (76) J. Wajinflasz, *J. Phys. Stat. Solids* **1970**, *40*, 537.
- (77) (a) E. König, S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta* **1971**, *20*, 143. (b) idem, **1971**, *22*, 45.
- (78) R. A. Bari, J. Sivardière, *J. Phys. Rev. B.* **1972**, *5*, 4466.
- (79) P. Gütllich, H. Köppen, H. G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3977.
- (80) (a) R. Zimmerman, E. König, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 779. (b) R. Zimmerman, *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44*, 151.
- (81) (a) T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4199. (b) T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, *49*, 1806. (c) T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn* **1981**, *50*, 2257 (d) N. Sasaki, T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3472. (e) T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4557 (f) F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, K. I. Gondaira, *J. Phys. C. Solid. State Phys.* **1983**, *16*, 1391. (g) N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1987**, *56*, 3956.
- (82) K. F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2620.
- (83) C. N. R. Rao, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *4*, 19.
- (84) N. Willenbacher, H. Spiering, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **1988**, *21*, 1423.
- (85) H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matt.* **1989**, *1*, 10089.
- (86) C. P. Köhler, R. Jacobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51*, 239.
- (87) R. Jacobi, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 267.

- (88) A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. I (Paris)* **1992**, 2, 1381.
- (89) A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 269.
- (90) H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 275.
- (91) J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering, P. Gülich, *Z. Phys. B.* **1996**, 100, 523.
- (92) B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152.
- (93) E. W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2074.
- (94) L. Wiehl, *Acta Cryst.* **1993**, B49, 289.
- (95) (a) T. Buchen, P. Gülich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1134. (b) K. H. Sugiyarto, K. Weitner, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 869.
- (96) M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gülich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197.
- (97) (a) B. Hutchinson, L. Daniels, E. Henderson, P. Neill, G. J. Long, L. W. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 1003. (b) F. Grandjean, G. J. Long, B. B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill, J. D. Holcomb, *Inorg. Chem.* **1989**, 24, 4406.
- (98) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, N. Castary, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1903.
- (99) Z. J. Zhong, J. Q. Tao, Z. Yu, C. Y. Dun, Y. J. Liu, X. Z. You, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1998**, 327.
- (100) J. F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10861.
- (101) (a) R. N. Sylva, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 479. (b) G. Ritter, E. König, W. Irlér, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 224.
- (102) J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2939.
- (103) J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.
- (104) J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 455.
- (105) L. G. Lavrenova, N. G. Yudina, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Polyhedron* **1995**, 14(10), 1333.
- (106) G. Schmitt, Thèse de l'Université de Mainz **1996**.
- (107) J. J. A. Kolnaar, M. I. de Heer, H. Kooijman, A. L. Spek, G. Schmitt, P. Gülich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *soumis à Eur. J. Inorg. Chem.*
- (108) J. Metz, M. Hanack, *New. J. Chem.* **1981**, 5, 541.
- (109) S. Ohta, C. Yoshimura, N. Matsumoto, H. Okawa, A. Ohyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 155.
- (110) B. Kersting, M. J. Kolm, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 775.
- (111) H. Werner, B. Ulrich, U. Schubert, P. Hofmann, B. Zimmer-Gasser, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 27.
- (112) W. Kläui, K. Schmidt, A. Bockmann, P. Hofmann, H. Schmidt, P. Stauffert, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 407.

- (113) (a) G. Vos, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1682. (b) G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2905.
- (114) J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2433.
- (115) J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* **1977**, 32b, 1421.
- (116) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.
- (117) M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980.
- (118) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1986**, 12, 207.
- (119) O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, dans *Molecule-Based Magnetic Materials, Symp. Series* **1996**, 644, 298.
- (120) K. Drabent, R. Bronisz, M. F. Rudolf, résultats non publiés, **1995**.
- (121) W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* **1990**, 9, 2971.
- (122) R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME-95*, **1996**, 50, 15.
- (123) R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, soumis à *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*
- (124) M. F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, soumis à *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*
- (125) M. F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, 3rd Spin Crossover Family Meeting, Seeheim-Jugenheim, 17-19 Avril **1998**.
- (126) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, 268, 265.
- (127) D. C. Fisher, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 4825.
- (128) C. B. Bargerion, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 3471
- (129) C. W. Frank, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3551
- (130) C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, A. Polian, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 574
- (131) G. J. Long, L. W. Becker, B. B. Hutchinson, *Adv. Chem. Ser.* **1981**, 194, 453.
- (132) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1896.
- (133) W. S. Hammack, A. J. Conti, D. N. Hendrickson, H. G. Drickamer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1738.
- (134) M. Konno, M. Mikami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 339.
- (135) S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- (136) S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, 430.
- (137) P. Poganiuch, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 455.
- (138) A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- (139) S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.

- (140) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 65.
- (141) A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8710.
- (142) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.
- (143) T. Buchen, H. Toftlund, P. Gülich, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2(9), 1129.
- (144) C. Wu, J. Jung, P. K. Gantzel, P. Gülich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5339.
- (145) A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4245.
- (146) D. Collison, C. D. Garner, C. M. Mc Grath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4371.
- (147) J. Zarembovitch, C. Roux, Brevet Français 9205928, **1992**.
- (148) T. Buchen, P. Gülich, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4573.
- (149) J. Zarembovitch, C. Roux, M. L. Boillot, J. P. Itié, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 247.
- (150) M. L. Boillot, C. Roux, J. P. Audière, A. Dausse, J. Zarembovitch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3975.
- (151) M. L. Boillot, A. Sour, 3rd Spin Crossover Family Meeting, Seeheim-Jugenheim, 17-19 Avril **1998**.
- (152) P. Gülich, A. Hauser, *Pure & Appl. Chem.* **1989**, 61, 849.
- (153) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.
- (154) O. Kahn, C Martinez-Jay, *Science* **1998**, 279, 44.
- (155) M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 985.
- (156) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275.
- (157) N. Kojima, *Oyo Buturi* **1994**, 63(3), 277.
- (158) P. L. Franke, Thèse de L'Université de Leiden **1982**.
- (159) P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, *Acta. Cryst.* **1969**, B25, 135.
- (160) S. Gorter, D. W. Engelfriet, *Acta. Cryst.* **1981**, B37, 1214.
- (161) W. L. Driessen, R. A. G. De Graaff, J. G. Vos, *Acta. Cryst.* **1983**, C39, 1635.
- (162) P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, Y. Garcia, O. Kahn, H. Kooijmann, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, en préparation.
- (163) C. B. Donker, J. G. Haasnoot, W. L. Groeneveld, *Trans. Met. Chem.* **1980**, 5, 368.
- (164) G. Vos, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, C. Long, J. G. Vos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, 315.
- (165) L. R. Groeneveld, G. Vos, S. Gorter, J. G. Haasnoot, *Acta. Cryst.* **1982**, B38, 2248.
- (166) Y. Garcia, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, résultats non publiés **1998**.
- (167) (a) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 545. (b) C. Janiak, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1379.
- (168) C. Janiak, T. G. Scharmann, T. Bräuniger, J. Holubová, M. Nádvorník, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 769.
- (169) P. J. van Koningsbruggen, J. S. Miller, communication privée **1998**.
- (170) C. Janiak, T. G. Scharmann, J. C. Green, R. P. G. Parkin, M. J. Kolm, E. Riedel, W. Mickler, J. Elguero, R. M. Claramunt, D. Sanz, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2(8), 992.

- (171) P. J. Kunkeler, P. J. van Koningsbruggen, J. P. Cornelissen, A. M. van der Horst, A. M. van der Kraan, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2190.
- (172) N. Moliner, M. C. Muñoz, P. J. van Koningsbruggen, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 1.
- (173) R. Prins, P. J. M. W. L. Birker, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4128.
- (174) A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2812.
- (175) W. M. E. Koomen-van Oudenniel, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1128.
- (176) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, S. Slingerland, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 1923.
- (177) P. M. Slangen, P. J. van Koningsbruggen, K. Goubitz, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1121.
- (178) P. M. Slangen, P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, J. Jansen, S. Gorter, J. Reedijk, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 289.
- (179) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, H. Kooijman, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2487.
- (180) D. W. Engelfriet, G. C. Verschoor, W. J. Vermin, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 2927.
- (181) G. Vos, J. G. Haasnoot, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* **1981**, 36b, 802.
- (182) G. Vos, A. J. de Kok, G. C. Verschoor, *Z. Naturforsch* **1981**, 36b, 809.
- (183) G. Vos, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 102, 187.
- (184) L. R. Groeneveld, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, G. Vos, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 102, 69.
- (185) D. W. Engelfriet, G. C. Verschoor, W. Den Brinken, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 1554.
- (186) M. I. Barmin, E. L. Kasatikova, I. B. Karaulova, V. V. Melnikov, *Koord. Khim.* **1996**, 22(6), 462.
- (187) C. W. Reimann, M. Zocchi, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 682.
- (188) G. Vos, Thèse de l'Université de Leiden **1983**.
- (189) A. L. Spek, G. Vos, *Acta Cryst.* **1983**, C39, 990.
- (190) J. Kolnaar, Thèse de l'Université de Leiden **1998**.
- (191) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1996**, 354, 359.
- (192) M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6029.
- (193) J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1404.
- (194) K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 263.
- (195) A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV. France* **1997**, 7, 633.
- (196) V. P. Sinditskii, V. I. Sokol, A. E. Fogel'zang, M. D. Dutov, V. V. Serushkin, M. A. Porai-Koshits et B. S. Svetlov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, 32, 1149.

- (197) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1990**, *16*, 654.
- (198) V. Ksenofontov, D. Fülber, M. Kaul, P. Gütllich, O. Kahn, Third Spin-crossover Family Meeting, Gif sur Yvette **1995**.
- (199) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME95* **1996**, *50*, 11.
- (200) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, G. Wojcieszczyk, M. F. Rudolf, *soumis à Adv. Mater.*
- (201) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 503.
- (202) K. Drabent, R. Bronisz, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME95* **1996**, *50*, 7.
- (203) J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière et C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810.
- (204) O. Kahn, C. Jay, J. Kröber, Brevet n° 9114426 **1992**.
- (205) S. Zaydoun, M. Saidi Idrissi, A. Zrineh, B. Agricole, C. Garrigou-Lagrange, *Polyhedron* **1995**, *14(11)*, 1477.
- (206) J. A. J. Jarvis, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 964.
- (207) L. G. Lavrenova, S. V. Larionov, Z. A. Grankina, V. N. Ikorskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1983**, *28(2)*, 245.
- (208) T. Asaji, H. Sakai, D. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 202.
- (209) G. V. Romanenko, Z. A. Savelieva, N. V. Podberezskaya, S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **1997**, *38(1)*, 171.
- (210) S. Emori, M. Inoue, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2259.
- (211) L. R. Groeneveld, G. Vos, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 620.
- (212) M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, F. Ugozzoli, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 509.
- (213) D. W. Engelfriet, Thèse de l'Université de Leiden **1980**.
- (214) M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J. P. Cornelissen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 189.
- (215) J. Kröber, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, M. Thomann, O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 159.
- (216) A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3167.
- (217) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107.
- (218) W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, J. S. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 109.
- (219) P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3270.
- (220) P. Poganiuch, P. Gütllich, *Hyperfine Interact.* **1988**, *40*, 331.
- (221) T. Buchen, P. Poganiuch, P. Gütllich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2285.
- (222) P. Adler, P. Poganiuch, H. Spiering, *Hyperfine Interact.* **1989**, *52*, 47.
- (223) P. Gütllich, P. Poganiuch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30(8)*, 975.

- (224) R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gülich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1127.
- (225) P. Poganiuch, Thèse de l'Université de Mainz **1989**.
- (226) J. Jeftic, R. Hinek, S. C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3080.
- (227) T. Buchen, P. Gülich, *Chem. Phys. Letters* **1994**, 220, 262.

PREMIÈRE PARTIE

*Etude de l'influence de divers paramètres
sur le régime de transition de spin de
chaînes polynucléaires du Fe(II)
coordinés par des dérivés 1,2,4-triazole*

CHAPITRE II

Etude du comportement non-classique de transition de spin
pour les composés de formule $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
(Anion = dérivés du naphthalènesulfonate)

Introduction

Les recherches de nouveaux matériaux polynucléaires à TS du Fe(II) se sont essentiellement focalisées sur le système $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole¹.

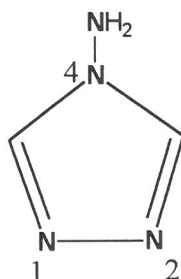


Schéma II.1 : 4-amino-1,2,4-triazole (NH_2trz).

Bien que leur structure cristalline n'ait pu être déterminée, ces composés sont supposés être constitués de chaînes linéaires entre lesquelles se placent les anions et les molécules d'eau non-coordinées²⁻⁸, comme on l'a vu dans l'introduction générale. Le régime de TS de ces matériaux dépend fortement de la nature de l'anion et des molécules de solvant incorporées. Ainsi, la variation de l'anion a permis de découvrir de nombreux matériaux dont les températures de transition couvrent la gamme de température 188 - 348 K⁹⁻¹⁹. Le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ possède des transitions très abruptes en mode de chauffage et de refroidissement, qui sont accompagnées d'une large hystérésis de 35 K, proche de la température ambiante^{9,17} et d'un effet thermochrome très marqué. Il possède ainsi des caractéristiques très prometteuses en vue d'une utilisation éventuelle en électronique moléculaire¹. Par ailleurs, le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente une TS avec une hystérésis de 26 K, proche de la température ambiante^{16,18}. L'utilisation de l'anion para-toluènesulfonate (encore nommé tosylate), qui est constitué d'un cycle aromatique plan avec un groupement sulfonate, a conduit à un composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$ présentant une TS accompagnée d'une hystérésis (17 K) autour de la température ordinaire¹⁵.

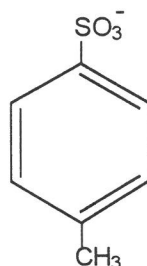


Schéma II.2 : Anion p-toluènesulfonate (tosylate).

Ces trois anions possèdent tous des atomes d'oxygène chargés négativement, qui sont susceptibles de participer à un éventuel réseau de liaisons hydrogène. Un tel réseau devrait favoriser de nombreuses interactions entre les chaînes et donc une forte coopérativité. Toutes ces

caractéristiques de transition nous ont conduit à étudier plus en détail le rôle des anions plans aromatiques dans les systèmes à base de 4-amino-1,2,4-triazole, dans l'espoir de découvrir de nouveaux matériaux moléculaires à TS dont le régime de transition serait situé sur la température ambiante. Pour ce faire, nous avons sélectionné les dérivés du naphthalènesulfonate¹⁹⁻²¹ comme anion.

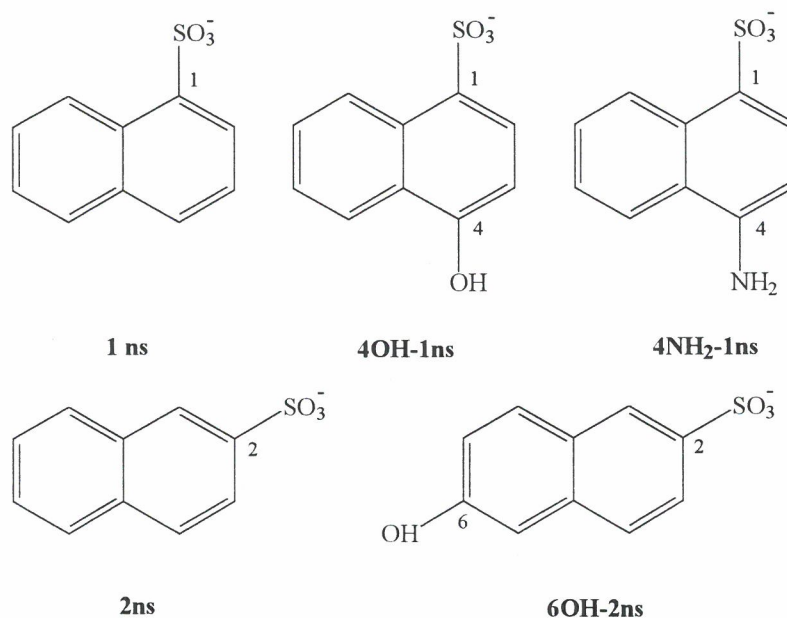


Schéma II.2 : Anions naphthalènesulfonate.

Ce choix nous a permis d'effectuer une variation systématique de l'anion non-coordiné dès lors que le groupement sulfonate peut occuper deux positions différentes sur le cycle aromatique. De plus, d'autres substituants capables de former des liaisons hydrogène (tel qu'un groupement amino ou hydroxy) ont été introduits sur le naphthalènesulfonate, comme cela est illustré ci-dessus, dans l'espoir d'accroître les interactions.

Nous avons donc étudié le comportement de TS des dérivés de formule $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contenant les anions monovalents 1-naphthalènesulfonate (abrégé 1ns), 2-naphthalènesulfonate (2ns), 4-hydroxy-1-naphthalènesulfonate (4OH-1ns), 4-amino-1-naphthalènesulfonate (4NH₂-1ns) et 6-hydroxy-2-naphthalènesulfonate (6OH-2ns).

II.1. Résultats

Les composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Anion = 1ns, 2ns, 4OH-1ns, 4NH₂-1ns, 6OH-2ns) ont été préparés dans le méthanol, conformément à la procédure de synthèse du dérivé 2ns qui est donnée dans les annexes. Ils se présentent sous la forme de poudres roses à la température ordinaire. Cette couleur est due à la transition d-d, $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ de l'ion Fe(II) BS qui se produit à 520 nm. Lorsque l'on chauffe ces composés au-delà de 340 K, un changement de couleur vers le blanc est observé. Cette couleur blanche est due au fait que la transition d-d autorisée de spin de

plus basse énergie pour le composé HS, $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$, se présente à la limite des régions visible et infrarouge.

II.1.1. Mesures optiques

Dès lors que les composés présentent un effet thermochromique marqué, les TS du Fe(II) ont été étudiées optiquement. Le dispositif utilisé permet de suivre le changement de couleur en fonction de la température (son principe de fonctionnement est détaillé dans les annexes^{14,15}). En effet, lorsque ces composés sont de couleur rose, la lumière d'excitation à 520 nm est absorbée et l'intensité de la lumière réfléchie est nulle ; lorsqu'ils sont de couleur blanche, ils n'absorbent plus à 520 nm, et l'intensité de la lumière réfléchie est maximale. Bien que cette technique permette de déterminer avec précision les températures de transition, elle ne donne aucune information sur le pourcentage d'ions Fe(II) impliqués dans la transition de spin. Un des critères retenus pour une application en électronique moléculaire concerne la stabilité du comportement physique des matériaux (ici la reproductibilité des boucles d'hystérésis)¹⁷. C'est pourquoi ces composés ont été étudiés au moins à trois reprises en mode de chauffage et de refroidissement. Dans tous les cas, la température a d'abord été amenée à 400 K puis plusieurs cycles thermiques ont été effectués. La vitesse de chauffage et de refroidissement a été maintenue à 1 K min⁻¹. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau II.1.

Anion	Premier cycle		Second cycle		Troisième cycle	
	$T_{1/2} \uparrow$	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	$T_{1/2} \downarrow$	$T_{1/2} \uparrow$	$T_{1/2} \downarrow$
1ns	330	229	235	229	235	229
4OH-1ns	332	230	240	230	240	230
4NH ₂ -1ns	340	225	235	225	235	225
2ns	340	283	297	283	297	283
6OH-2ns	334	265	270	265	270	265

Tableau II.1 : Résultats des mesures optiques pour [Fe(NH₂trz)₃](Anion)₂•xH₂O. ($T_{1/2}$ en Kelvin a été prise à la moitié du signal normalisé à 1).

Tous les composés montrent qualitativement les mêmes propriétés physiques. Par exemple, [Fe(NH₂trz)₃](1ns)₂•xH₂O (voir figure II.1) révèle au chauffage une TS très abrupte BS → HS à 330 K. Lorsque l'on refroidit le matériau, une transition HS → BS très graduelle avec $T_{1/2} \downarrow = 229$ K est observée. Un second chauffage montre une transition BS → HS assez douce avec $T_{1/2} \uparrow = 235$ K. Plusieurs cycles de refroidissement et de chauffage consécutifs indiquent que cette faible hystérésis ($T_{1/2} \uparrow = 235$ K, $T_{1/2} \downarrow = 229$ K) est conservée. Les composés comprenant les anions 4OH-1ns, 4NH₂-1ns et 6OH-2ns montrent un comportement semblable, qui diffère seulement par la position des températures de transition qui ont été rappelées dans le tableau II.1.

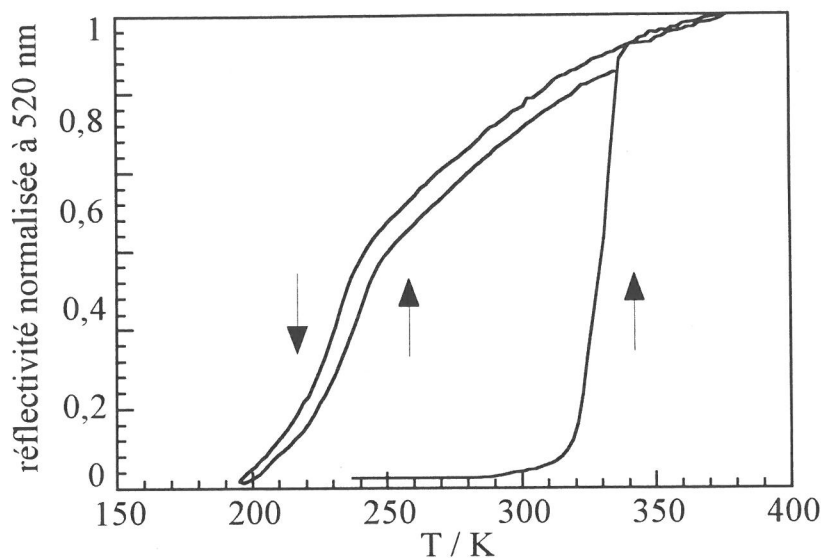


Figure II.1 : Mesure optique enregistrée à 1 K min^{-1} pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](1\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Le dérivé 2ns montre quant à lui des caractéristiques de TS très intéressantes pour une éventuelle application eu égard l'allure de la transition obtenue au cours du deuxième cycle de chauffage-refroidissement et au-delà, comme on peut le voir sur la figure II.2. Un premier chauffage (1 K min^{-1}) révèle une transition assez abrupte BS \rightarrow HS à 340 K. Lorsque l'on refroidit le composé, une TS très abrupte HS \rightarrow BS est observée à $T_{1/2} \downarrow = 283 \text{ K}$. Un second chauffage conduit à une autre transition très abrupte BS \rightarrow HS, maintenant située à 297 K. Cette boucle d'hystérésis de 14 K centrée autour de la température ambiante (290 K) reste stable au cours de plusieurs expériences de chauffage et de refroidissement.

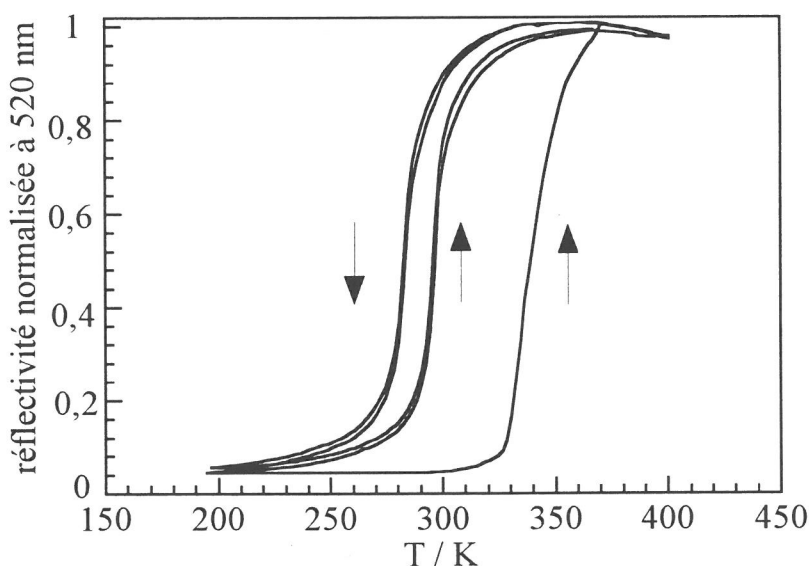


Figure II.2 : Mesure optique enregistrée à 1 K min^{-1} pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La vitesse de chauffage a un effet majeur sur le comportement de la TS au-delà de 300 K. En fait, lorsque les mesures optiques sont effectuées à une vitesse de $0,1 \text{ K min}^{-1}$, la transition du BS au HS se produit de façon abrupte à 330 K. L'augmentation de la vitesse de chauffage au-delà de 1 K min^{-1} ne modifie pas les caractéristiques de TS trouvées à 1 K min^{-1} ; dans tous les cas, la transition intervient de manière abrupte à 340 K. Par ailleurs, des mesures optiques de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ont également été effectuées en se plaçant à température fixe en dessous de 340 K. Par exemple, lorsque l'on fixe la température à 326 K, il est intéressant de noter la transformation graduelle du composé vers son état HS. Apparemment, ce composé est donc capable de présenter une TS même à des températures inférieures à 340 K. Cette caractéristique sera expliquée par le mécanisme associé à la première transition $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$, qui sera analysé dans la discussion.

II.1.2. Thermogravimétrie

Les analyses thermogravimétriques pour les dérivés 1ns et 2ns, qui ont été effectuées à la même vitesse de chauffage que les mesures optiques (1 K min^{-1}), sont représentées à la figure II.3. Ces mesures révèlent une perte de masse continue qui démarre dès la température ambiante. Cette diminution du poids intervient rapidement dans la gamme de température 315 - 350 K, après quoi elle se poursuit de façon plus douce.

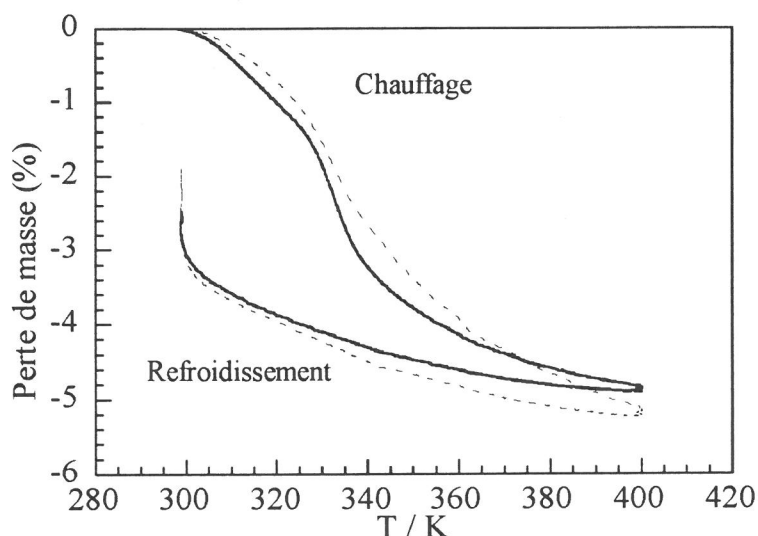


Figure II.3 : Analyses thermogravimétriques enregistrées à 1 K min^{-1} pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](1\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (trait pointillé) et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (trait plein).

Il est important de remarquer qu'aux températures de transition de 330 K (1ns) et 340 K (2ns), le pourcentage de perte de masse correspond au départ de 0,5 et 1,3 molécules d'eau pour 1ns et 2ns, respectivement. Si l'on suppose que les conditions expérimentales sont exactement identiques pour les mesures optiques et thermogravimétriques, ceci impliquerait que la TS démarre déjà lorsqu'il y a encore des molécules d'eau présentes dans le composé et se produit de façon

modérément abrupte jusqu'à ce que toutes les molécules de solvant aient été évacuées. Ceci est en net contraste avec le comportement trouvé pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{22}$, qui sera détaillé au chapitre V. Ce dernier composé présente, sous des conditions expérimentales identiques, une TS qui intervient de façon extrêmement abrupte lorsque toutes les molécules d'eau ont été éliminées. Etant donné que la cellule de mesure utilisée dans les analyses thermogravimétriques est en contact direct avec l'air, la prise de poids observée pour les composés 1ns et 2ns au refroidissement jusqu'à la température ambiante peut être attribuée à une réhydratation. Au contraire, $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sous les mêmes conditions expérimentales, ne se réhydrate pas²².

II.1.3. Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

Les spectres ^{57}Fe Mössbauer ont été enregistrés pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en mode de chauffage dans la gamme de température 293 - 400 K. Quelques spectres Mössbauer représentatifs sont montrés à la figure II.4, alors que des valeurs détaillées des paramètres Mössbauer qui proviennent de l'ajustement par la méthode des moindres-carrés, sont donnés dans le tableau II.2. Les déplacements isomériques se réfèrent au fer naturel à la température ambiante alors que les fractions molaires BS et HS ont été calculées en supposant des facteurs Lamb-Mössbauer identiques pour les états BS et HS.

T/K	δ (BS)	ΔE_Q (BS)	$\Gamma/2$ (BS)	δ (HS)	ΔE_Q (HS)	$\Gamma/2$ (HS)	A_{HS} (%)
293	0,432(3)	0,187(3)	0,274(3)	1,07(4)	2,70(4)	0,43(7)	8
316	0,422(4)	0,191(4)	0,261(4)	1,06(3)	2,65(3)	0,39(6)	15
321	0,415(7)	0,178(7)	0,284(7)	1,01(6)	2,67(6)	0,6(1)	18
326	0,413(7)	0,173(7)	0,318(9)	1,017(4)	2,700(4)	0,294(7)	51
331	0,40(1)	0,16(3)	0,34(2)	1,011(3)	2,680(3)	0,284(5)	72
335	0,39(2)	0,12(2)	0,35(3)	1,006(6)	2,664(6)	0,29(1)	80
345	0,26(3)	0,30(3)	0,47(9)	1,002(6)	2,651(6)	0,26(1)	78
354	0,24(4)	0,25(4)	0,44(5)	0,995(2)	2,603(2)	0,278(4)	85
364	0,22(4)	0,30(3)	0,41(8)	0,988(5)	2,561(5)	0,280(9)	87
398	0,18(2)	0,29(2)	0,32(3)	0,971(2)	2,434(2)	0,284(4)	87

Tableau II.2 : Paramètres Mössbauer (mm s^{-1}) de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. ($\Gamma/2$ = largeur à mi-hauteur, A_{HS} = aire relative des doublets haut-spin. Les écarts statistiques standard sont donnés entre parenthèses).

A 293 K, le spectre est caractérisé par un doublet central avec un faible éclatement quadrupolaire (ΔE_Q) de 0,187(3) mm s^{-1} et un déplacement isomérique (δ) de 0,432(3) mm s^{-1} . La contribution spectrale à ce doublet, qui peut être attribué à des ions Fe(II) dans l'état BS, est de 92 %.

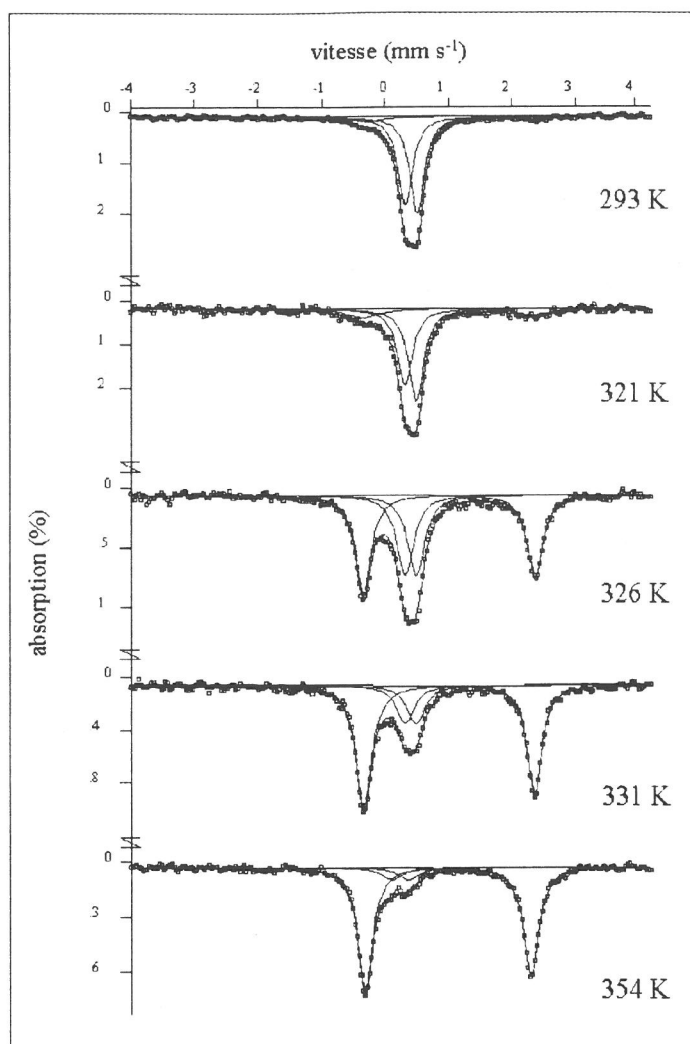


Figure II.4 : Spectres Mössbauer de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température.

Par ailleurs, un autre doublet avec un éclatement quadrupolaire plus important ($2,70(4) \text{ mm s}^{-1}$) et un δ de $1,07(4) \text{ mm s}^{-1}$ (contribution spectrale : 8 %), qui peut être attribué à des ions Fe(II) dans l'état HS, a été observé. Lorsque l'on élève la température, l'intensité de ce doublet du Fe(II) BS diminue graduellement, alors que l'intensité du doublet possédant l'éclatement quadrupolaire le plus large augmente. A 373 K, il ne reste plus que 13 % d'ions Fe(II) dans l'état BS ($\Delta E_Q(\text{BS}) = 0,341(3) \text{ mm s}^{-1}$ et $\delta(\text{BS}) = 0,18(3) \text{ mm s}^{-1}$). La fraction d'ions Fe(II) dans l'état HS est alors de 87 % et le doublet est caractérisé par $\Delta E_Q(\text{HS}) = 2,532(3) \text{ mm s}^{-1}$ et $\delta(\text{HS}) = 0,986(3) \text{ mm s}^{-1}$.

Ces valeurs des paramètres Mössbauer sont proches de celles précédemment trouvées pour les chaînes linéaires à TS de formule $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Anion} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , Br^- , I^- et ClO_4^- ²³. Ceci confirme le fait qu'il s'agit de composés polynucléaires dans lesquels les sites actifs sont des ions Fe(II) situés dans un environnement hexa-azoté. La TS est incomplète à basse comme à haute température. Ce pourcentage d'ions Fe(II) HS (8 %) détecté à basse température pourrait être attribué à des défauts dans le réseau cristallin, causés par exemple par des ions Fe(II) terminaux possédant des molécules d'eau dans leur sphère de coordination. En fait, il a déjà été

remarqué que cette fraction résiduelle d'ions Fe(II) HS peut être élevée pour ce type de matériaux²⁴.

La figure II.5 représente l'évolution de la dépendance en température de la fraction molaire HS lors de trois expériences de chauffage consécutives.

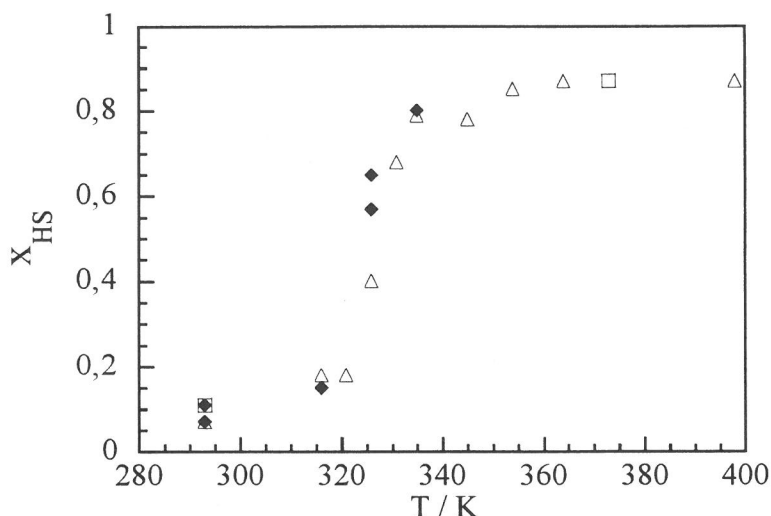


Figure II.5 : Dépendance en température de la fraction haut-spin x_{HS} déterminée par spectroscopie Mössbauer pour $[Fe(NH_2trz)_3](2ns)_2 \cdot xH_2O$. Les résultats obtenus pour les premier (□), deuxième (♦) et troisième (△) chauffages sont indiqués.

Il est intéressant de remarquer que les données issues de ces trois expériences se placent sur la même courbe indiquant que le composé est capable de présenter le même comportement après chaque cycle de température. La température de transition trouvée, 326 K, se trouve être beaucoup plus basse que celle obtenue par les mesures optiques, 340 K. A première vue, ces deux résultats semblent être contradictoires. Cependant, afin d'interpréter convenablement toutes les données enregistrées pendant la TS, il est important de se focaliser sur son mécanisme qui présente un aspect non-classique. En effet, comme on le verra plus bas, cette TS est induite par le départ des molécules d'eau. En outre, Il est bien clair que cette perte d'eau est gouvernée par une cinétique qui doit être assez lente à des températures peu élevées, et qui augmente avec la température. Il en découle que la température de transition dépend des conditions de mesure. Par exemple, il a été démontré lors des mesures optiques que, lorsque l'augmentation de température est assez rapide (1 K min^{-1} ou au-delà), cette température de transition peut être évaluée à 340 K. Lors des mesures de spectroscopie Mössbauer, un temps beaucoup plus important est requis pour accumuler les spectres, ce qui fait que la déshydratation de l'échantillon doit se produire à de plus basses températures. Ces résultats sont bien en accord avec les mesures optiques réalisées à une vitesse de chauffage de $0,1 \text{ K min}^{-1}$, où une température de transition de 330 K a été trouvée. De plus, les mesures optiques conduites à une température fixée en dessous de 340 K (326 K) ont également montré que le composé était aussi capable de présenter une TS à ces températures.

Chapitre II

Afin de confirmer le caractère dynamique de cette transition de spin, d'autres expériences de spectroscopie Mössbauer ont été effectuées. Par exemple, la température a été fixée à 326 K, puis des spectres Mössbauer ont été enregistrés toutes les 30 minutes à cette même température. Au fur et à mesure du déroulement de l'expérience, le composé commence à se transformer vers l'état HS et perd ses molécules d'eau. Les données Mössbauer rassemblées dans le tableau II.3 montrent l'évolution du pourcentage d'ions Fe(II) dans l'état HS en fonction du temps passé à cette température.

t/min	δ (BS)	ΔE_Q (BS)	$\Gamma/2$ (BS)	δ (HS)	ΔE_Q (HS)	$\Gamma/2$ (HS)	A _{HS} (%)
30	0,41(3)	0,14(3)	0,28(3)	0,99(3)	2,71(3)	0,26(4)	40,08
60	0,41(1)	0,16(1)	0,28(2)	1,01(2)	2,69(2)	0,26(3)	40,20
90	0,41(1)	0,16(1)	0,31(2)	1,01(1)	2,69(1)	0,28(2)	41,82
120	0,41(1)	0,17(1)	0,28(1)	1,01(1)	2,03(1)	0,27(2)	43,39
150	0,41(1)	0,19(1)	0,28(1)	1,01(1)	2,70(1)	0,28(2)	43,62
180	0,41(1)	0,19(1)	0,28(1)	1,01(1)	2,71(1)	0,27(1)	44,45
210	0,412(9)	0,193(9)	0,29(1)	1,014(9)	2,711(9)	0,29(1)	46,65
240	0,414(9)	0,188(9)	0,29(1)	1,015(9)	2,708(9)	0,30(1)	47,81
270	0,41(1)	0,18(1)	0,29(1)	1,01(1)	2,701(1)	0,30(1)	48,51
300	0,413(7)	0,173(7)	0,318(9)	1,017(4)	2,700(4)	0,294(7)	51,00

Tableau II.3 : Evolution des paramètres Mössbauer (mm s^{-1}) en fonction du temps à 326 K pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Les écarts statistiques standard sont donnés entre parenthèse.

Après 30 min, 40,08 % d'ions Fe(II) sont dans l'état HS. La fraction d'ions Fe(II) HS augmente graduellement avec le temps. Pour finir, le spectre enregistré après une accumulation des données de 300 min révèle 51,00 % d'ions Fe(II) dans l'état HS. Il est intéressant de remarquer qu'un pourcentage d'ions Fe(II) HS identique (51 %) a été trouvé lorsque l'on accumule les données Mössbauer pendant à peu près deux jours à 326 K (cf. tableau II. 2). Il suffit apparemment de 5 heures pour atteindre l'équilibre thermodynamique entre les espèces BS et HS sous ces conditions expérimentales. Ces mesures indiquent clairement le caractère non-classique de cette transition de spin. **Ce comportement inhabituel a été dénommé de la sorte contrairement aux transitions de spin dites classiques pour lesquelles aucun changement de la composition chimique n'intervient pendant la transition.** Nous pouvons alors interpréter le fait qu'un comportement physique identique ait été observé au cours des trois expériences de chauffage (voir figure II.5) par une réhydratation complète du matériau se produisant lors du refroidissement de l'échantillon. Cet échantillon se trouve en effet dans une cellule de mesure ouverte à l'air.

Par ailleurs, l'élargissement considérable de la largeur à mi-hauteur du doublet HS pour le spectre enregistré à 321 K ($\Gamma/2$ (HS) = 0,6(1) mm s^{-1}) pourrait également indiquer la présence d'ions Fe(II) HS dans des environnements FeN_6 différents.

Pour la série de composés du Fe(II) de formule $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Anion} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , Br^- , I^- et ClO_4^-), Varnek et Lavrenova ont observé une diminution linéaire de la valeur du déplacement isomérique pour l'état BS (déterminé soit à 78 K, soit à 295 K) lorsque la température de transition augmente²³, cette diminution étant beaucoup plus abrupte pour les composés transitant à basse température. Par conséquent, l'augmentation de la température de transition correspond à un degré de covalence plus élevé pour les liaisons Fe – N. Pour expliquer la dépendance plus abrupte de δ (BS) à basse température, ces auteurs ont proposé qu'un abaissement de la température devait promouvoir l'interaction anion-cation entre les chaînes. De plus, il fut mentionné que la compression thermique du réseau qui en résultait devait rendre les liaisons interatomiques plus courtes et donc un noyau de coordination FeN_6 plus compact²³. La valeur de δ (BS) à 293 K de 0,432(3) mm s^{-1} pour le composé 2ns est un peu plus élevée que les valeurs pour les composés étudiés par ces auteurs, qui se trouvent être entre 0,416 et 0,427 mm s^{-1} . Ceci impliquerait que l'on devrait s'attendre à une température de transition en dessous de la température ambiante pour le composé 2ns. Cependant, il n'est peut être pas tout à fait correct de comparer directement ces valeurs de δ , dès lors que la variation observée est extrêmement faible et peut tomber dans l'incertitude de mesure. En outre, il n'est pas certain que le présent composé puisse répondre à cette relation, puisque le mécanisme de transition de spin non-classique, impliquant le départ des molécules d'eau du réseau, diffère certainement de celui des composés mentionnés plus haut.

II.2. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit une nouvelle série de matériaux moléculaires polynucléaires à TS du Fe(II) appartenant à la famille $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Tous ces composés qui contiennent des dérivés du naphthalènesulfonate comme anions non-coordinés, ont des caractéristiques de transition similaires par rapport au dérivé tosylate précédemment mentionné¹⁵. Les propriétés physiques de ces composés sont déterminées par une étroite relation entre la TS du Fe(II) et un processus de déshydratation-réhydratation¹⁷. Pour tous ces composés, le mécanisme expliquant les propriétés physiques est le suivant : à la température ambiante, l'état thermodynamiquement stable est l'état BS qui est stabilisé par la nature hydratée des matériaux. Ceci est en accord avec de nombreuses études de composés à TS du Fe(II) mononucléaires qui ont déjà révélé que l'état BS pouvait être stabilisé par des interactions avec les molécules d'eau du réseau²⁵⁻²⁹. Au chauffage, les matériaux commencent à perdre leurs molécules de solvant, et par conséquent l'état BS n'est plus stabilisé. Le système évolue alors vers l'état HS. Notons que pour cette série de composés, il apparaît que la déstabilisation de l'état BS commence alors même que les composés n'ont pas été complètement déshydratés.

Il en découle que ce comportement de TS est entièrement gouverné par le départ des molécules d'eau du réseau. Expérimentalement, de nombreuses expériences ont montré que les températures de transition observées dépendent de façon marquée des conditions de mesure, en particulier de la vitesse de chauffage.

Pour toutes les formes hydratées des naphthalènesulfonate, les températures de première transition BS \rightarrow HS se trouvent dans un intervalle de température très étroit allant de 330 à 340 K. Ceci indique que la déstabilisation de l'état BS doit se produire de manière identique. Cette hypothèse est également appuyée par les résultats des analyses thermogravimétriques des dérivés 1ns et 2ns qui montrent des caractéristiques de déshydratations voisines (voir figure II.3). Par conséquent, on est amené à supposer que les anions du type naphthalènesulfonate ont des capacités similaires pour être engagés par liaisons hydrogène avec les molécules d'eau du réseau. Les composés comprenant des dérivés du phénylsulfonate présentent généralement des températures de transition beaucoup plus élevées, comme par exemple pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (361 K)¹⁵. Il est clair que pour ces derniers composés, les anions doivent être incorporés de manière différente dans le réseau cristallin, ce qui doit permettre des interactions plus fortes par liaisons hydrogène avec les molécules de solvant, rendant plus difficile la perte de ces molécules d'eau.

Les dérivés tosylate comprenant les ligands 4-amino-1,2,4-triazole¹⁵ ou 4-alkyl-1,2,4-triazole³⁰ présentent une température de première transition BS \rightarrow HS identique, ce qui montre le rôle non déterminant des interactions par liaisons hydrogène entre le substituant amino et ces molécules d'eau non-coordinées. Nous sommes plutôt enclin à penser que le réseau de liaisons hydrogène doit s'effectuer par l'intermédiaire du groupement sulfonate de l'anion comme il a été montré dans la structure de $[\text{Fe}_3(\text{iptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (iptrz = 4-isopropyl-1,2,4-triazole) où les groupes sulfonate et les deux molécules d'eau de réseau sont engagées dans un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène bien identifiées³¹.

Nous pensons que pour ce type de composés, les molécules d'eau non-coordinées seraient maintenues de façon très lâche dans le réseau, ce qui pourrait être comparé à la manière dont les molécules d'eau sont incorporées dans les zéolites. En effet, une zéolite est un aluminosilicate possédant une structure comprenant des cavités occupées par de larges ions et par des molécules d'eau, tous deux ayant une liberté de mouvement considérable qui peut permettre un échange d'ions et une déshydratation réversible³². Pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{arylsulfonate})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, on peut proposer que la forme et la taille des différents arylsulfonate utilisés influence la taille des pores des composés polymériques, qui à leur tour conduisent à une variation considérable de la vitesse de prise et de perte d'eau. On peut également proposer que la stabilisation de l'état BS du Fe(II) par les molécules d'eau du réseau provient d'une solvation coopérative, dans laquelle les liaisons hydrogène formées entre les molécules d'eau et les groupements sulfonate réduirait la charge sur l'anion et donc l'interaction coulombienne avec le Fe(II), ce qui aurait pour effet de stabiliser l'état BS.

Il est intéressant de remarquer que les études thermogravimétriques ont également révélé que ces composés pouvaient facilement se réhydrater. Par conséquent, la transition HS \rightarrow BS peut également être induite par réhydratation. Cette caractéristique a été vérifiée par plusieurs techniques expérimentales. Ainsi, pour le dérivé 2ns, les résultats des mesures optiques, magnétiques, et de spectroscopie Mössbauer réalisées sur un échantillon frais sont identiques à celles obtenues sur un échantillon déjà étudié (par conséquent déshydraté) ayant été laissé au contact de l'air pendant quelques minutes. Il est clair que la pression de vapeur ambiante est

suffisante pour réhydrater complètement l'échantillon déshydraté, le faisant retourner à son état BS. Ce processus de TS induite par déshydratation-réhydratation est donc reproductible.

Les composés déshydratés révèlent un comportement de TS à de plus basses températures, de 229 à 297 K, et des hystérésis stables et reproductibles d'une largeur d'environ 10 K. Ceci est en net contraste avec les larges hystérésis, de 57 à 115 K, enregistrées lors du premier cycle de chauffage-refroidissement qui ne sont qu'apparentes. En effet, celles-ci ne sont pas intrinsèques au matériau car leur reproductibilité n'est plus assurée au cours de plusieurs cycles de mesure. Les différences observées pour les températures de transition de la série doivent être dues aux légères variations structurales que doivent induire les différents anions.

$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas le premier matériau à TS à présenter une hystérésis non reproductible. Dès 1979, Hutchinson et al. montrèrent que le composé mononucléaire de formule $[\text{Fe}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]_2$ ($\text{HB}(\text{pz})_3$ = tris(1-pyrazolyl)borate) présentait une large hystérésis apparente (60 K)³³. Dans ce cas, la transition BS \rightarrow HS se produisant autour de 400 K est associée à une transition de phase cristallographique intervenant à 432 K³⁴.

Pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2$, une hystérésis stable de 14 K centrée autour de 290 K, c'est à dire très proche de la température ambiante, a été trouvée. Jusqu'à maintenant, de telles caractéristiques n'ont été observées que pour un très petit nombre de composés avec le 4-amino-1,2,4-triazole. Pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Bronisz et al. ont trouvé une hystérésis de 26 K centrée autour de 282 K¹⁶. De manière surprenante, ces auteurs ont également trouvé que la forme déshydratée de ce composé présentait une TS avec une faible hystérésis (de 4 à 8 K) centrée autour de 297 K. Par ailleurs, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$ possède une hystérésis de 17 K autour de 290 K¹⁵. Enfin, le système $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a révélé une hystérésis de 17 K centrée autour de 304 K¹². Par conséquent, **$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{ns})_2$ représente un des tous premiers matériaux moléculaires à TS du Fe(II) ayant une transition de spin au voisinage de la température ambiante avec un effet d'hystérésis et un effet thermochromique associé.**

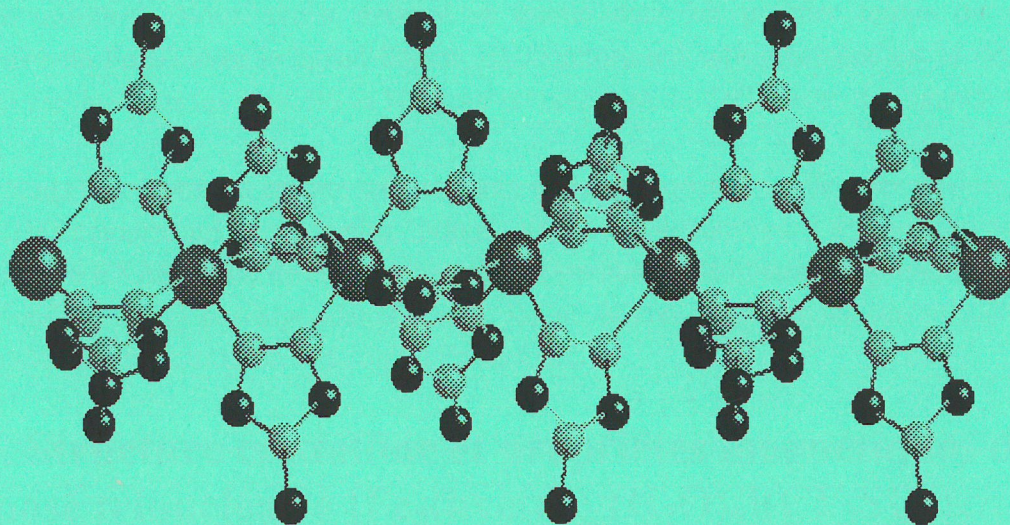
RÉFÉRENCES

- (1) O. Kahn, C. Martinez-Jay, *Science* **1998**, 279, 44.
- (2) N. V. Bausk, S. B. Érenburg, L. N. Mazalov, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, *J. Struct. Chem.* **1994**, 35, 509.
- (3) N. V. Bausk, S. B. Érenburg, L. G. Lavrenova, L. N. Mazalov, *J. Struct. Chem.* **1995**, 36, 925.
- (4) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.
- (5) S. B. Érenburg, N. V. Bausk, V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, 157/158, 595.
- (6) A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV* **1997**, 7, 633.
- (7) S. B. Érenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, V. A. Varnek, L. N. Mazalov, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 571.
- (8) M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980.
- (9) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1986**, 12, 207.
- (10) L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 654.
- (11) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.
- (12) J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière et C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9810.
- (13) L.G. Lavrenova, N.G. Yudina, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva, S.V. Larionov, *Polyhedron* **1995**, 14, 1333.
- (14) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1996**, 354, 359.
- (15) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New J. Chem.* **1996**, 20, 503.
- (16) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME95* **1996**, 50, 11.
- (17) O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, dans *Molecule-Based Magnetic Materials, Symposium Series* **1996**, 644, 298.
- (18) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, G. Wojcieszczyk, M. F. Rudolf, soumis à *Adv. Mater.*
- (19) Y. Ohki, Y. Suzuki, M. Nakamura, M. Shimoi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2968.
- (20) B. Gundermann, P. J. Squattrito, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2924.
- (21) V. A. Russel, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, 276, 575.
- (22) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 857.
- (23) V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem* **1995**, 36, 104.
- (24) J. G. Haasnoot dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, les Pays-Bas, 299.

- (25) K. H. Sugiyarto, D. C. Graig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 869.
- (26) K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1645.
- (27) M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gütllich, *Chem. Phys.* **1977**, *20*, 197.
- (28) T. Buchen, P. Gütllich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1134.
- (29) K. H. Sugiyarto, K. Weitzner, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 869.
- (30) J. J. A. Kolnaar, P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, O. Kahn, à soumettre à *Inorg. Chim. Acta*.
- (31) J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütllich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2433.
- (32) D. W. Breck, dans *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley & Sons : New York, 1974.
- (33) B. B. Hutchinson, L. Daniels, E. Henderson, P. Neill, G. J. Long, L. W. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 1003.
- (34) F. Grandjean, G. J. Long, B. B. Hutchinson, L. Ohlhausen, P. Neill, J. D. Holcomb, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4406.

CHAPITRE III

**Etudes structurales et magnétiques de matériaux
moléculaires polynucléaires contenant le ligand hyetrz**



Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude des structures et des propriétés magnétiques de nouveaux matériaux moléculaires polynucléaires contenant le ligand 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (abrégé hyetrz) représentée ci-dessous.

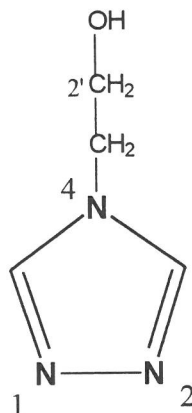


Schéma III.1 : 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (hyetrz).

Une chaîne hydroxyéthyl en position 4 du triazole, capable en principe de former des liaisons hydrogène, a été sélectionnée.

Lorsqu'on met en présence un ligand de ce type avec un métal divalent et un anion non-coordinant, on peut obtenir soit des chaînes, soit des trinucéaires suivant les conditions de synthèse utilisées¹. Nous avons préparé et étudié dans un premier temps un composé trinucéaire du Fe(II) avec le ligand hyetrz. La structure qui sera présentée est la deuxième à avoir été résolue dans les états BS et HS pour un composé du Fe(II) avec des ligands triazole.

Nous nous sommes ensuite intéressé aux structures cristallines de deux chaînes linéaires du Cu(II) comprenant des triples ponts *N1,N2*-1,2,4-triazole. La caractérisation par spectroscopie EXAFS d'un de ces composés nous permettra de mieux comprendre la structure des dérivés du Fe(II) correspondants. Enfin, les propriétés magnétiques seront discutées en relation avec les structures de ces composés du Cu(II).

III.1. Structure cristalline et propriétés magnétiques du composé trinucéaire $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$

Les oligomères sont souvent utilisés comme molécules modèles des polymères car ils sont mieux définis d'un point de vue cristallographique et les propriétés physiques observées peuvent être corrélées aux données structurales. C'est le cas pour les composés trinucéaires linéaires du Fe(II) formés avec des ligands 1,2,4-triazole substitués sur l'azote 4. Ainsi, plusieurs structures de ces composés modèles ont été résolues²⁻⁵ ou, ont été étudiées par spectroscopie EXAFS⁶. C'est dans ce but que nous nous sommes proposé d'étudier la structure et les propriétés magnétiques du composé trinucéaire de formule

$[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$. Il présente la particularité de posséder une transition de spin centrée autour de la température ambiante. Sa structure a été déterminée dans ses états BS et HS.

III.1.1. Structure dans les états BS et HS

La synthèse de $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$, menée à la température ambiante en solution aqueuse, conduit à de larges octogones de couleur mauve, après lente évaporation du solvant. Des données supplémentaires concernant cette synthèse, ainsi que celle du ligand hyetrz, sont rassemblées dans les annexes.

La structure de ce composé a été résolue à deux températures différentes (120 K et 330 K). Le tableau III.1 donne des informations sur la maille et sur la détermination structurale.

	T = 330 K	T = 120 K
Système cristallin	rhomboédrique	rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}$ (n° 148)	$R\bar{3}$ (n° 148)
$a, b, c, \text{Å}$	13,0183(3)	12,7363(1)
$\alpha, ^\circ$	67,38(1)	67,14(1)
$V, \text{Å}^3$	1805,8(1)	1684,3(1)
$R(F)$	0,063	0,022
$wR(F^2)$	0,173	0,056

Tableau III.1 : Paramètres de maille et informations sur la détermination structurale de $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$.

Le composé cristallise dans une maille rhomboédrique, avec un groupe d'espace centrosymétrique $R\bar{3}$. Celui-ci est conservé aux deux températures. Le facteur d'accord plus élevé à 330 K s'explique par le fait que les monocristaux se détériorent après quatre à cinq heures à cette température.

La molécule à 120 K est représentée sur la figure III.1 alors que des distances et des angles se trouvent dans le tableau III.2.

Le motif cristallin est constitué par un trinucéaire formé de trois cations et de six anions trifluorométhanesulfonate. Dans ce trinucéaire, les trois ions Fe(II) sont alignés sur l'axe ternaire de la maille, l'ion central Fe1 étant situé sur un centre de symétrie alors que les deux autres ions notés Fe2 et Fe2' sont symétriques par rapport à ce centre. Fe1 et Fe2 sont pontés par les atomes d'azote N11 et N12 de trois ligands hyetrz homologues entre eux par la symétrie d'ordre 3. Enfin, chaque extrémité du trinucéaire se termine par trois molécules d'eau obéissant à la même symétrie.

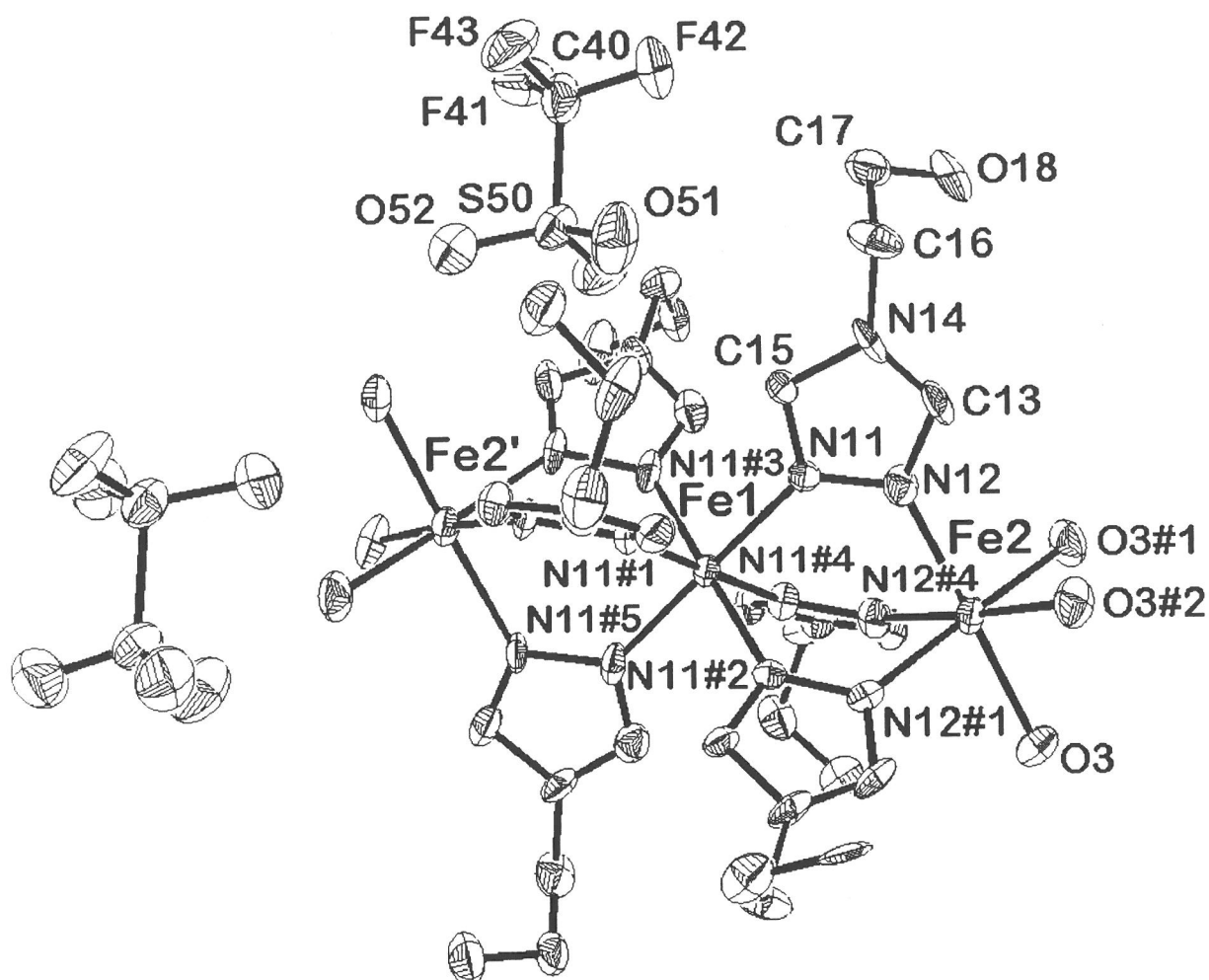


Figure III.1 : Vue de la molécule de $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ à 120 K. (Les atomes marqués du symbole dièse sont générés par les opérations de symétrie suivantes : #1 z, x, y ; #2 y, z, x ; #3 $-x, -y, -z$; #4 $-z, -x, -y$; #5 $-y, -z, -x$).

Les environnements de Fe1 et Fe2 sont tous deux octaédriques. Celui du Fe1 est très régulier. Les six liaisons Fe1 – N11 sont toutes égales par symétrie et valent 2,003(1) Å à 120 K et sont conformes aux valeurs attendues pour l'état BS du Fe(II). Les liaisons Fe – N adjacentes forment des angles de 91,67(6)° pour la symétrie obéissant à la symétrie ternaire et de 88,33(6)° de part et d'autre du centre de symétrie. Celui du Fe2 est hétérogène et plus irrégulier. Les trois liaisons Fe2 – N12 sont égales à 2,161(2) Å à 120 K et les liaisons Fe2 – O3 à 2,124(2) Å et se situent dans la gamme de valeurs attendues pour un état HS du Fe(II).

Les plans moyens des triazole obéissant à la symétrie ternaire forment entre eux des angles de 60°. Cette caractéristique avait déjà été observée pour les composés linéaires trinuécléaires avec le ligand 4-éthyl-1,2,4-triazole (etrz), $[\text{M}_3^{\text{II}}(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ (M = Fe (HS et BS)², Mn⁷, Zn⁸).

Les ligands N1,N2-1,2,4-triazole pontants sont tous identiques par symétrie et relient les ions Fe(II) avec des angles Fe – N – N de 127,59(8)° et 122,66(8)° dans l'état BS et de 125,7(2)° et 122,8(2)° dans l'état HS. Ces ligands sont plans car aucun atome de ces cycles ne s'écarte de plus de 0,002(1) Å de leur plan moyen.

	T = 120 K	T = 330 K
Fe1 – Fe2	3,7833(2)	3,8325(3)
Fe1 – N11	2,003(1)	2,169(3)
Fe2 – N12	2,161(2)	2,176(5)
Fe2 – O3	2,124(2)	2,113(6)
N11 – Fe1 – N11#1	91,67(6)	89,2(2)
N11 – Fe1 – N11#4	88,33(6)	90,8(2)
N12 – Fe2 – N12#1	88,69(6)	92,1(2)
N12 – Fe2 – O3#1	88,57(6)	87,0(2)
N12 – Fe2 – O3#2	93,39(6)	91,2(2)
O3 – Fe2 – O3#1	89,44(6)	89,8(2)

Table III.2 : Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires relatives aux atomes de Fe(II) pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ à 120 K et 330 K.

Seul l'ion central présente une transition de spin. L'allongement de la distance Fe – N pour cet ion est évalué à 0,166 Å. Il est donc supérieur à celui relativement faible (0,143 Å) obtenu pour $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ ². La distance intramoléculaire Fe – Fe augmente de façon significative avec la température (tableau III.2).

Les molécules d'eau rencontrées dans cette structure sont toutes coordonnées à un ion Fe(II), et aucune n'est présente à l'état libre dans le cristal. Cette caractéristique avait déjà été observée dans les structures des composés trinucéaires $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ et $[\text{Fe}_3(\text{iptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_6$ ⁵ avec iptrz = 4-isopropyl-1,2,4-triazole. Cette absence de molécules d'eau supplémentaire n'implique pas pour autant l'absence de réseau de liaisons hydrogène. La figure III.2 représente une vue des interactions intermoléculaires à 120 K et le tableau III.3 donne les distances et angles correspondants.

D – H ...A	D – H	H...A	D...A	D–H...A
120 K				
O3 –H31 ...O18(-z,-x,-1-y)	0,81(3)	1,89(3)	2,700(2)	176(3)
O3 –H32 ...O52#3	0,83(3)	2,01(3)	2,829(2)	171(3)
O18–H181...O51#5	0,78(3)	1,95(3)	2,730(2)	173(3)
330 K				
O3 –H31 ...O18(-z,-x,-1-y)	*	*	2,72(1)	*
O3 –H32 ...O52#3	*	*	2,83(1)	*
O18–H181...O51#5	*	*	2,75(1)	*

* A 330 K, les atomes d'hydrogène n'ont pas pu être localisés.

Tableau III.3 : Distances interatomiques (jusqu'à 3 Å) et angles (°) pour les interactions par liaison hydrogène pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$.

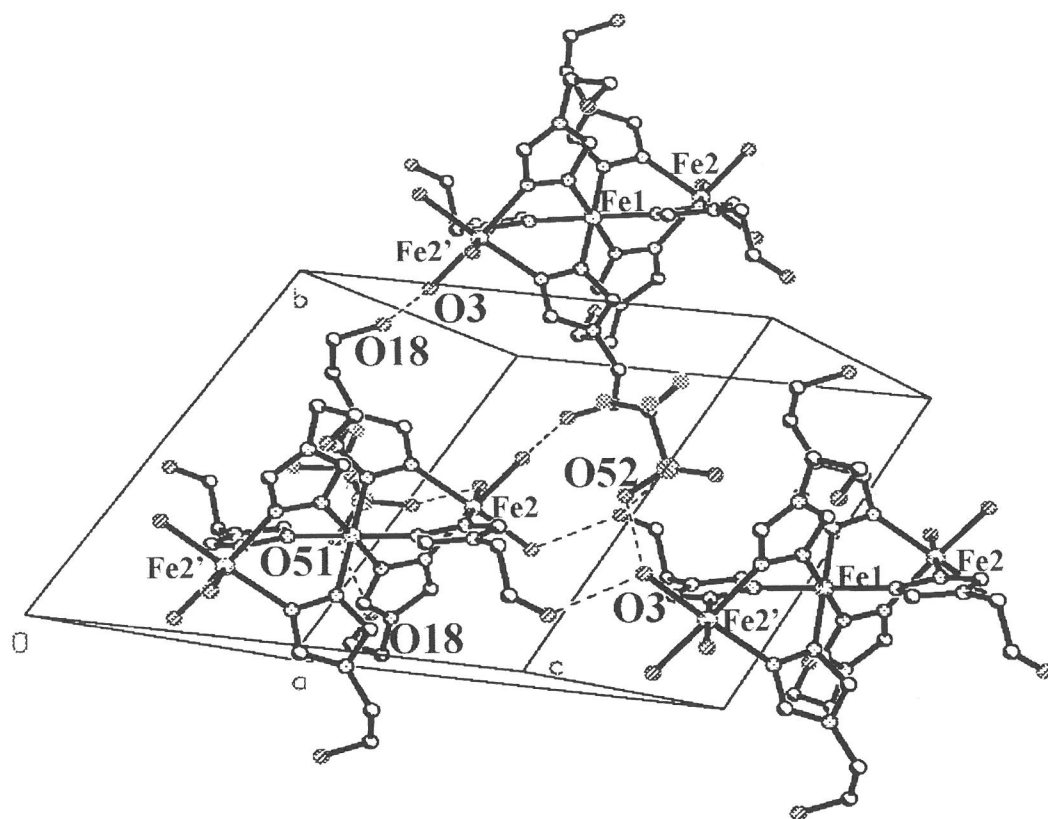


Figure III.2 : Vue des interactions intermoléculaires entre les unités trinuécléaires du composé $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$, à 120 K.

Les molécules d'eau coordonnées aux ions Fe(II) situés aux extrémités des trinuécléaires sont reliées par liaisons hydrogène aux oxygène des groupements sulfonate des anions triflate ($\text{O3} \cdots \text{O52} \# 3$). Ces derniers sont également reliés par liaison hydrogène aux groupements hydroxy de la chaîne éthyl située en position 4 des triazole ($\text{O18} \cdots \text{O51} \# 5$). Les unités trinuécléaires ne sont pas isolées. En effet, elles sont reliées les unes aux autres par liaisons hydrogène. Celles-ci se situent entre les molécules d'eau et les groupements OH des triazole ($\text{O3} \cdots \text{O18}$; -y, -z, -x). Les distances $\text{O} \cdots \text{O}$ impliquées ne varient pas avec la température (tableau III.3). Aucune interaction intramoléculaire entre les différents groupements hydroxy d'une même unité trinuécléaire n'a été détectée.

L'évolution du volume de la maille en fonction de la température est représentée sur la figure III.3. Cette courbe présente deux domaines bien distincts constitués de deux droites de pentes différentes qui se rejoignent à 225 K. Si le premier domaine à basse température correspond au comportement attendu pour une simple contraction thermique de la maille ($0,27 \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$) lors du refroidissement ; la forte contraction qui se produit à plus haute température ($1,1 \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$) traduit en revanche le changement structural lié à la transition de spin.

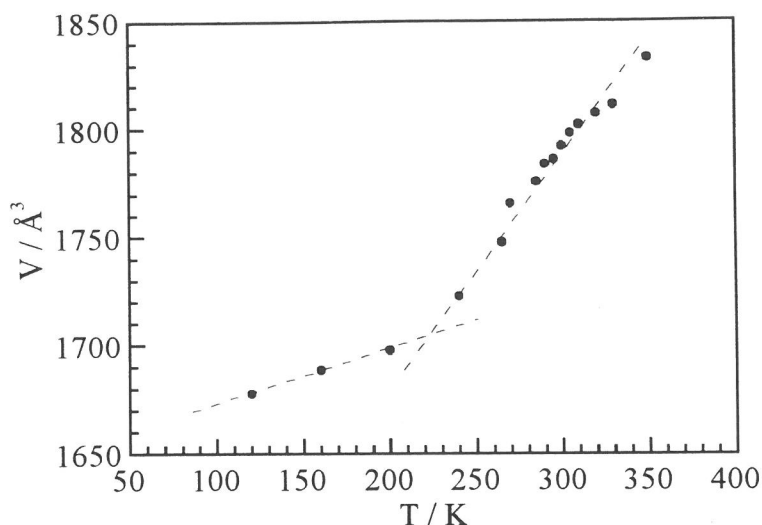


Figure III.3 : Evolution du volume de la maille en fonction de la température pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$.

III.1.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ ont été mesurées sur l'intervalle de température 77 – 360 K. Le résultat est présenté sur la figure III.4.

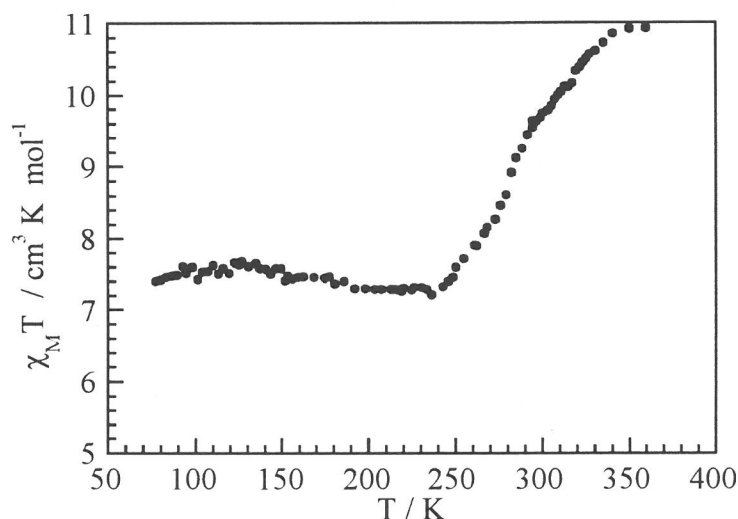


Figure III.4 : Evolution de $\chi_M T = f(T)$ pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$.

A 77 K, $\chi_M T$ est égal à $7,40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Cette valeur est proche de la valeur attendue pour deux ions Fe(II) dans l'état HS. Lorsqu'on augmente la température $\chi_M T$ reste constant, puis, à partir de 235 K, commence à augmenter progressivement pour atteindre une valeur de $10,92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, qui coïncide avec la valeur attendue pour trois ions Fe(II) dans l'état HS. Au refroidissement, le même comportement a été trouvé. Ainsi, une transition graduelle, sans effet d'hystérésis a été observée. La température de transition a été évaluée à 290 K. Elle est donc très proche de la température ambiante. Cette transition du tiers des ions Fe(II) du trinucéaire est attribuée à l'ion central Fe1, pour lequel une variation de la distance Fe – N notable a été

observée par diffraction des rayons X. L'intervalle de température sur lequel 80 % d'ions Fe(II) central changent d'état de spin (ΔT_{80}) a été évalué à 70 K. Ce dernier est à comparer aux 40 K trouvés pour le composé $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6^2$.

III.1.3. Discussion et conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit la structure et les propriétés magnétiques d'un nouveau composé trinuécléaire linéaire du Fe(II). L'étude des propriétés magnétiques a révélé la présence d'une TS située autour de la température ambiante. La structure a été résolue de part et d'autre de cette température.

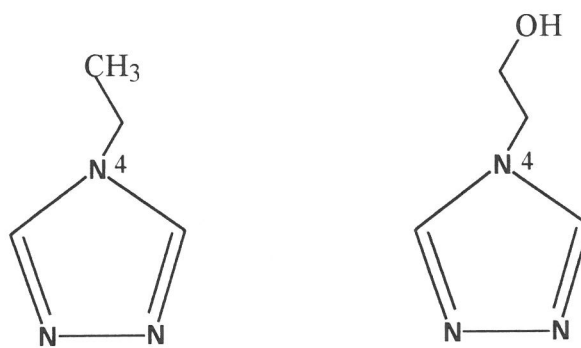


Schéma III.2 :

etrz

hyetrz.

Dans ce composé, la chaîne en position 4 du triazole a été fonctionnalisée par l'introduction d'un groupe OH. Ce substituant a été sélectionné car il est susceptible de se lier à d'autres entités du réseau par liaisons hydrogène. On s'attend ainsi à une augmentation des interactions intermoléculaires par rapport au composé avec le 4-éthyl-1,2,4-triazole. C'est ce qui a été vérifié expérimentalement, car une assemblée de trinuécléaires linéaires reliés par des liaisons hydrogène dans les trois directions de l'espace a été trouvée. Les groupes OH jouent le rôle de ponts entre les unités trinuécléaires par liaisons hydrogène avec les molécules d'eau coordonnées au Fe(II). De plus, les anions triflate permettent de renforcer les interactions, par liaison hydrogène avec les molécules d'eau et les groupes alcool.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, un comportement de TS peu coopératif a été observé. Si l'on regarde la molécule isolée, ceci est compréhensible car seul l'ion central présente une TS. Cependant, de manière surprenante, la courbe de TS de ce matériau est moins abrupte que celle de $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ comme l'attestent les valeurs de ΔT_{80} pour ces deux composés. Ceci pourrait indiquer que la présence d'interactions intermoléculaires par liaisons hydrogène n'aurait pas un effet favorable sur la coopérativité développée par de tels systèmes. Cette perte de coopérativité avait déjà été observée lors de la comparaison des composés trinuécléaires linéaires $[\text{Fe}_3(\text{iptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ et $[\text{Fe}_3(\text{iptrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tosylate})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^4$. Le dérivé tosylate qui présente une TS moins abrupte que celle du dérivé triflate, possède une structure dans laquelle, les unités trinuécléaires sont reliées par un réseau de liaisons hydrogène aux anions et aux molécules d'eau non-coordinées⁴. Ce réseau, supposé plus flexible que celui du dérivé triflate qui ne contient pas de molécules d'eau de réseau, fut rendu responsable du comportement moins coopératif de la transition

observée. Cette hypothèse pourrait également s'avérer valide pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$.

III.2. Structure cristalline, EXAFS et propriétés magnétiques de la chaîne $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'étude cristallographique de la chaîne polymérique $[\text{Cu}(\text{II}) \mu\text{-tris}(4\text{-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole-}N1,N2)]\text{bis (perchlorate) trihydrate}$ présente un intérêt particulier. En effet, aucune donnée cristallographique précise n'est connue pour ce type de matériaux polymériques. Par ailleurs, nous avons procédé à une étude de la famille des composés à TS du Fe(II) formés avec le même ligand.

La structure des dérivés du Fe(II) a été étudiée par spectroscopie EXAFS qui permet de sonder directement la structure locale centrée autour de l'ion métallique. La possibilité de détecter l'alignement des ions métalliques dans ces composés par l'intermédiaire du signal EXAFS attribué à la diffusion multiple, situé autour de 7 Å, a été largement discutée^{6,9}. Cependant, jusqu'à maintenant il n'a pas été possible de donner une quelconque confirmation de cette interprétation structurale. Un deuxième point qui restait incompris dans les études EXAFS des dérivés du Fe(II), concernait le fait que le signal de diffusion multiple était observé à chaque fois dans l'état BS, et diminuait en s'élargissant très fortement dans l'état HS. Deux modèles ont été proposés pour rendre compte de ce comportement^{6,10}. Le premier implique un changement structural important, d'une configuration où les ions métalliques seraient alignés vers une chaîne de type zig-zag. Le second suppose que l'alignement est conservé dans les deux états de spin, avec une augmentation considérable des amplitudes des modes de vibration. La structure cristalline de la chaîne de Cu(II) avec le ligand hyetrz, et la comparaison de ses spectres EXAFS avec ceux des dérivés du Fe(II) apparentés apportera de plus amples informations sur ces composés en chaîne linéaire.

Le composé $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été préparé en mélangeant en solution aqueuse trois équivalents du ligand hyetrz à un équivalent de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après quelques jours, le composé cristallise par lente évaporation de l'eau, à l'air et à la température ambiante. Des données supplémentaires concernant cette synthèse ainsi que celle du dérivé du Ni(II), de formule $[\text{Ni}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui a également été étudié par EXAFS, sont présentées dans les annexes.

III.2.1. Description de la structure

Un monocristal de couleur bleue sous forme d'aiguille de dimensions 0,12 x 0,15 x 0,78 mm a été sélectionné puis monté sur un diffractomètre à quatre cercles de type CAD4. La mesure a été effectuée à 298 K en utilisant la radiation monochromatique $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,7069$ Å). Le composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ (n° 14) avec les paramètres de maille suivants, $a = 13,877(3)$ Å, $b = 23,023(5)$ Å, $c = 15,351(2)$ Å, $\beta = 91,10(2)^\circ$, $V = 4904(2)$ Å³ et $Z = 8$. Les facteurs de reliabilité finaux ont convergé vers

$R(F) = 0,068$ et $wR(F^2) = 0,122$. Des données cristallographiques supplémentaires ainsi que des détails sur la collection des données et sur l'affinement sont donnés dans les annexes.

Une projection de la chaîne linéaire de cuivre(II) est montrée sur la figure III.5. Les distances Cu – Cu et les longueurs de liaisons Cu – N sont données dans le tableau III.4.

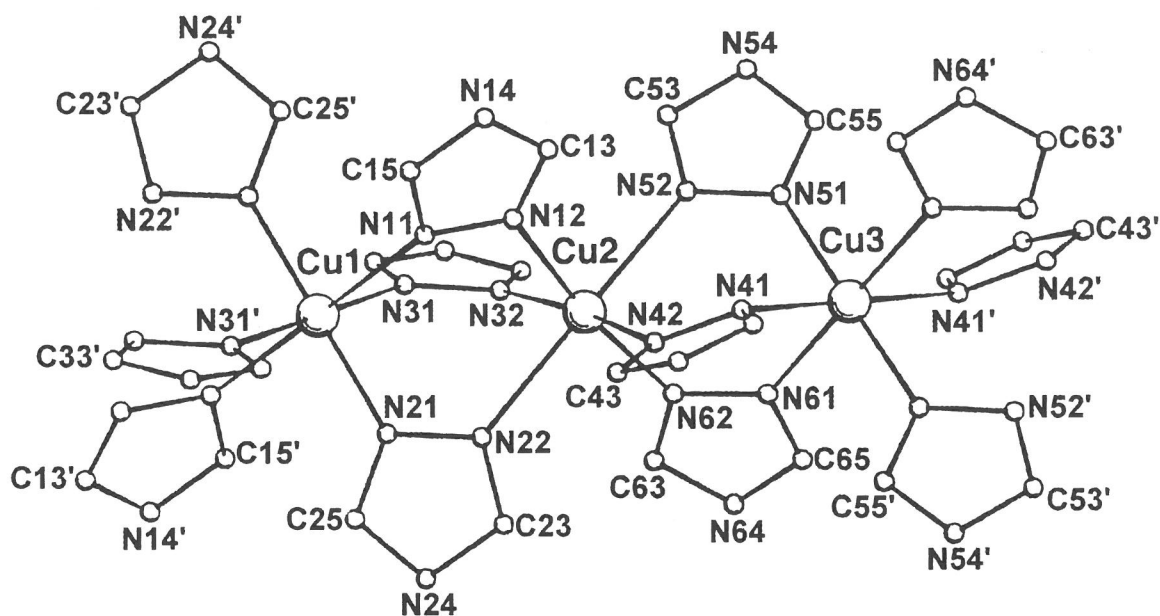


Figure III.5 : Structure de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Les groupements hydroxyéthyl ainsi que les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés. Les atomes primés sont générés par les opérations de symétrie 1-x, 1-y, 1-z et 1-x, 1-y, -z).

Le polymère de coordination se compose d'une unité cristallographique indépendante comprenant deux ions cuivre(II), Cu1 et Cu3, en positions spéciales et un autre ion cuivre(II) en position générale (Cu2), ainsi que six ligands hyetrz symétriquement indépendants qui seront notés : hyetrz-n (voir figure III.5). Cette lettre n représente le premier chiffre du label des atomes de carbone (ou d'azote) de ces cycles aromatiques. Par exemple, on appellera hyetrz-1, le triazole constitué par les atomes N11, N12, N14, C15 et C13. La chaîne linéaire (voir figure III.6a) est générée par les centres de symétrie situés sur les Cu1 et Cu3.

Cu1 – Cu2	3,8530(8)	Cu2 – Cu3	3,8293(2)
Cu1 – N11	2,404(6)	Cu2 – N12	2,015(5)
Cu1 – N21	2,005(6)	Cu2 – N22	2,381(5)
Cu1 – N31	2,070(5)	Cu2 – N32	2,050(5)
Cu3 – N41	2,369(6)	Cu2 – N42	2,046(5)
Cu3 – N51	1,996(5)	Cu2 – N52	2,362(5)
Cu3 – N61	2,094(5)	Cu2 – N62	2,028(5)

Tableau III. 4 : Distances Cu – Cu et longueurs de liaisons Cu – N (Å) pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les trois ligands hyetrz sont des ligands bidentes qui relient les ions cuivre(II) par l'intermédiaire des atomes d'azote *N1* et *N2*. Tous les ions cuivre(II) se trouvent dans un environnement octaédrique distordu formé par les six atomes d'azote donneurs des ligands hyetrz. Le plan de base est formé par quatre atomes d'azote à 1,996(5) - 2,094(5) Å, alors que deux ligands hyetrz se coordinent axialement à des distances beaucoup plus grandes (2,369(6) - 2,404(6) Å) (tableau III.4). Ces ions cuivre(II) ne sont pas déplacés de manière significative par rapport à leur sphère de coordination équatoriale. Les angles entre les plans équatoriaux des octaèdres du Cu(II) sont de 46(1)° pour Cu1 et Cu2, et de 53(3)° pour Cu2 et Cu3.

Les ligands hyetrz reliant deux ions Cu(II) voisins ne conservent donc pas une symétrie rhomboédrique parfaite (angle de 60°) comme cela a été observé, par exemple, pour le trinucéaire linéaire $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ ou encore ceux avec le ligand 4-éthyl-1,2,4-triazole (etrz), $[\text{M}_3^{\text{II}}(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (HS et BS)², Mn^7 , Zn^8). Ceci peut être dû à des distorsions importantes par rapport à la symétrie O_h pour les ions Cu(II), ce qui peut se voir également, avec les angles Cu – N – N et les angles de torsion Cu – N – N – Cu impliquant les ligands hyetrz pontants (voir plus loin). Les cycles 1,2,4-triazole sont sensiblement plans. Aucun atome du cycle ne s'écarte de plus de 0,02(1) Å de leur plan moyen. Les plans des groupes triazole qui relient les atomes du Cu1 et Cu2, font entre eux des angles de 54(2)° pour hyetrz-1 et hyetrz-2, 69(2)° pour hyetrz-2 et hyetrz-3, et de 64,6(4)° pour hyetrz-1 et hyetrz-3. Des distorsions déviant de la symétrie d'ordre 3 ont également été observées pour le triple pont 1,2,4-triazole reliant les atomes Cu2 et Cu3, avec des angles de 50(3)° entre hyetrz-4 et hyetrz-5, 71(1)° entre hyetrz-5 et hyetrz-6, et 66(3)° entre hyetrz-6 et hyetrz-4.

Hyetrz-1 relie Cu1 et Cu2 avec une distance longue, Cu1 – N11 = 2,404(6) Å, et un angle assez petit Cu1 – N11 – N12 = 119,2(4)°, impliquant le Cu1, alors que la distance Cu2 – N12 = 2,015(5) Å, et l'angle Cu2 – N12 – N11 = 122,7(4)° impliquant le Cu2 peuvent être considérés comme normaux. Apparemment, pour maintenir ces ions Cu(II) sous ces positions géométriques, il faut un angle de torsion Cu1 – N11 – N12 – Cu2 extrêmement large de -37,5(2)°. Aussi, hyetrz-1 présente une asymétrie considérable dans le mode de pontage en ce qui concerne les longueurs de liaison Cu – N. Quant à hyetrz-2, la distance courte Cu1 – N21 = 2,005(6) Å correspond à un angle normal Cu1 – N21 – N22 de 122,4(4)°. Cependant, pour hyetrz-2 la distance longue Cu2 – N22 de 2,381(5) Å est maintenant accompagnée d'un angle beaucoup plus large, Cu2 – N22 – N21 de 125,8(4)° et dans ce cas, seul un angle de torsion de -6,4(2)° est nécessaire. En revanche, hyetrz-3 relie Cu1 et Cu2 avec des distances Cu1 – N31 = 2,070(5) Å et Cu2 – N32 = 2,050(5) Å à peu près identiques. Cependant, le mode de coordination *N1,N2* de ce triazole présente un degré d'asymétrie assez élevé en ce qui concerne les angles de liaison Cu – N – N, qui sont de 129,9(4)° pour Cu1 – N31 – N32 et de 123,1(4)° pour Cu2 – N32 – N31. L'angle de torsion Cu1 – N31 – N32 – Cu2 est de -10,7(3)°. Pour les ligands 4, 5 et 6 qui établissent le lien entre Cu2 et Cu3, les mêmes caractéristiques sont observées. Les longueurs de liaison ($\pm 0,04$ Å), et les angles de liaison et de torsion ($\pm 2^\circ$) impliquant les ligands hyetrz-4, hyetrz-5 et hyetrz-6 sont proches de ceux qui ont été observés pour hyetrz-1, hyetrz-2 et hyetrz-3, respectivement.

Ces différences mineures dans la géométrie de coordination des deux paires de triples ponts μ -N1,N2-1,2,4-triazole entre Cu1 et Cu2, et, Cu2 et Cu3, se traduit également par la légère différence dans les séparations Cu – Cu : Cu1 – Cu2 = 3,8530(8) Å, alors que Cu2 – Cu3 = 3,8293(2) Å. Cu2 est déplacé de 0,162(1) Å par rapport à l'axe Cu1 – Cu3. Par conséquent, la chaîne n'est que très légèrement en zig-zag, ce qui peut se voir également avec l'angle de 175,18(2)° entre les vecteurs des paires d'ions Cu(II), (Cu1,Cu2) et (Cu2,Cu3).

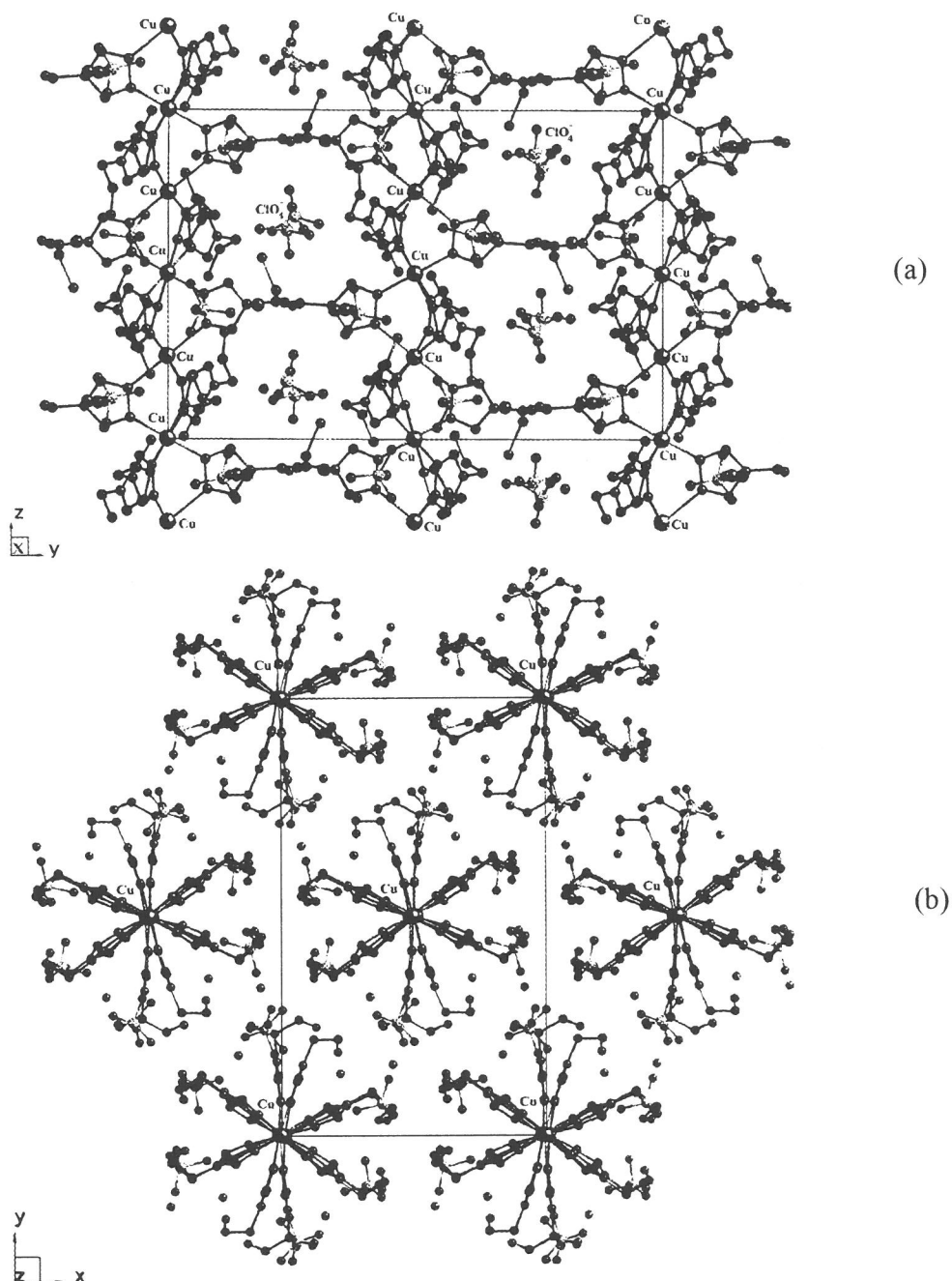


Figure III.6 : Représentation de la structure de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a (a) et le long de l'axe c (b).

Le fait de relier des ions Cu(II) situés dans des octaèdres distordus par l'effet Jahn-Teller par des triples ponts μ -N1,N2-1,2,4-triazole implique des écarts par rapport à l'axe idéal d'ordre 3 passant par les ions Cu(II). Ceci peut être illustré également par la figure III.6.b montrant une vue de la structure le long de la chaîne (axe *c*).

On peut également noter que les distances Cu – Cu observées dans ce polymère de coordination sont nettement plus longues que celles du composé trinucéaire linéaire $[\text{Cu}_3(\text{metrz})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (metrz = 3-méthyl-4-éthyl-1,2,4-triazole)¹¹, égales à 3,719(7) Å, dans lequel les ions Cu(II) sont également reliés par des triples ponts μ -N1,N2-1,2,4-triazole. Ceci est pour l'essentiel dû à l'effet Jahn-Teller dynamique impliquant l'ion Cu(II) central conduisant à un octaèdre parfaitement symétrique avec six distances relativement courtes Cu – N de 2,14(5) Å.

Lorsqu'un ou deux ponts μ -N1,N2-1,2,4-triazole sont remplacés par des anions monoatomiques plus petits, la distance Cu – Cu tend à se raccourcir. Par exemple, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})\text{Cl}_2]$ possède une structure en chaîne linéaire dans laquelle les ions Cu(II) sont reliés par un seul pont μ -N1,N2-1,2,4-triazole et deux anions μ -chlorure avec des distances Cu – Cu de 3,490 et 3,521 Å¹². De plus, de nombreux composés trinucéaires linéaires du cuivre(II) avec des doubles ponts μ -N1,N2-1,2,4-triazole et un anion halogène pontant ont été décrits. Par exemple, pour $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{ahmt})_6\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ (H_2ahmt = 4-amino-3,5-bis(hydroxyméthyl)-1,2,4-triazole), la distance Cu – Cu est de 3,5682(5) Å¹³ alors que pour $[\text{Cu}_3(\text{tmtrz})_8\text{F}_2](\text{BF}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (tmtrz = 3,4,5-triméthyl-1,2,4-triazole), elle est seulement de 3,362(3) Å¹⁴.

Dans notre composé, les anions perchlorate sont non-coordinés et se trouvent engagés dans de nombreuses interactions par liaisons hydrogène avec les groupements hydroxy des ligands hyetrz, ainsi qu'avec les molécules d'eau non-coordinées du réseau. Les contacts oxygène-oxygène relativement courts, présentés dans le tableau III.5, confirment la présence d'un réseau de liaisons hydrogène très marqué.

O18	...	O68 ^a	2,83(2)
O18	...	O92 ^a	2,91(3)
O28	...	O91	2,82(2)
O68	...	O72 ^b	2,98(2)
O83	...	O92	2,78(4)
O88	...	O93 ^c	2,85(3)
O91	...	O93 ^d	2,79(3)

Les atomes marqués par une lettre sont générés par les opérations de symétrie : a) 1-x, 1-y, -z ; b) -x, 1-y, -z ; c) 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z ; d) 1+x, y, z.

Tableau III.5 : Distances interatomiques pertinentes (jusqu'à 3 Å) pour les interactions par liaison hydrogène pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Il existe également un contact court O18 ... O68 (1-x, 1-y, -z) de 2,83(2) Å, ce qui impliquerait la présence d'une liaison hydrogène entre deux groupements hydroxy de ligands hyetrz provenant de triples ponts μ -triazole voisins (interaction intrachaine). Il n'y a pas

d'interaction par liaisons hydrogène entre des groupements hydroxyéthyl de ligands hyetrz provenant de différentes chaînes linéaires du Cu(II) (interactions interchaînes).

III.2.2. Etude EXAFS

Etudier par spectroscopie EXAFS un composé dont on a réussi à obtenir la structure par diffraction des RX peut paraître redondant. En réalité, la connaissance de la structure permet d'attribuer avec plus de facilité les signaux EXAFS. Ici, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à un pic situé autour de 7 Å, qui a été attribué à la diffusion multiple M-M-M^{6,9}, et à l'évolution de l'amplitude de celui-ci en fonction de la température.

Les spectres EXAFS expérimentaux pour [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O, à 30 et 300 K, sont présentés sur la figure III.7. Ils sont donnés sous la forme $k\chi(k)$, où k est le vecteur d'onde du photoélectron et $\chi(k)$ est une fonction qui représente les oscillations.

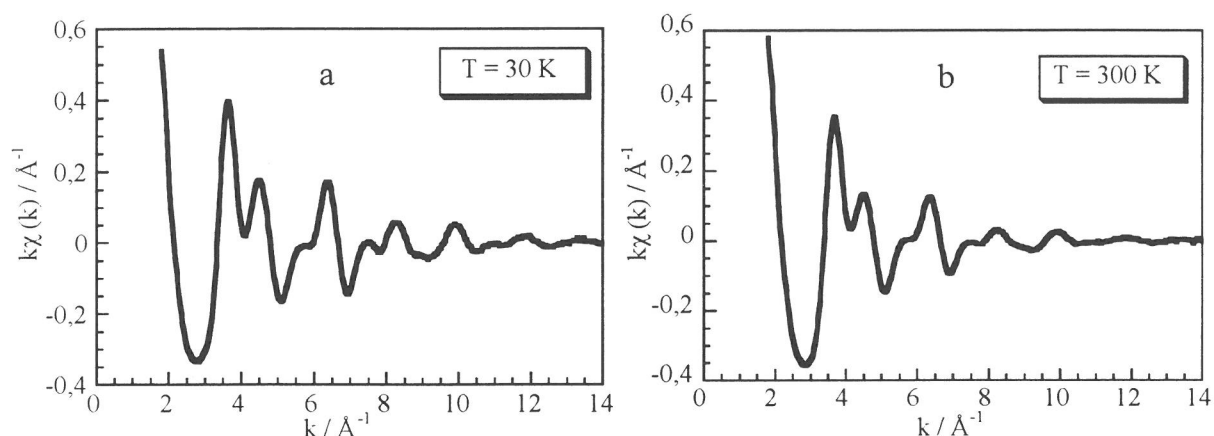


Figure III.7 : Spectres expérimentaux EXAFS de [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O : (a) spectre $k\chi(k)$ à 30 K ; (b) spectre $k\chi(k)$ à 300 K.

Leurs fonctions de distribution radiale $F(R)$, qui sont en fait des transformées de Fourier (abrégées TF), sont représentées sur la figure III.8. R correspond à la distance entre le Cu(II) et ses voisins.

Le premier pic de la TF, situé un peu avant 2 Å, indique la présence d'une première couche d'atomes. Cette couche correspond à ceux qui sont les plus proches de l'ion Cu(II). Il s'agit donc des atomes d'azote qui constituent le plan de base de la première sphère de coordination. Une deuxième couche, délimitée par les distances entre 2,8 et 4 Å, est également observée. Enfin, un signal autour de 7 Å est détecté sur la transformée de Fourier. L'amplitude de celui-ci dépend fortement de la température. Alors qu'il est clairement visible au-dessus du bruit de fond à 30 K (figure III.8.c), il a presque totalement disparu à 300 K (figure III.8.d). D'une façon plus générale, lorsque l'on augmente la température de 30 K à 300 K, les amplitudes des signaux diminuent fortement. Par ailleurs, les positions des principales caractéristiques des spectres ne changent pas. Ceci signifie que la structure locale autour du cuivre n'est pas modifiée de manière significative.

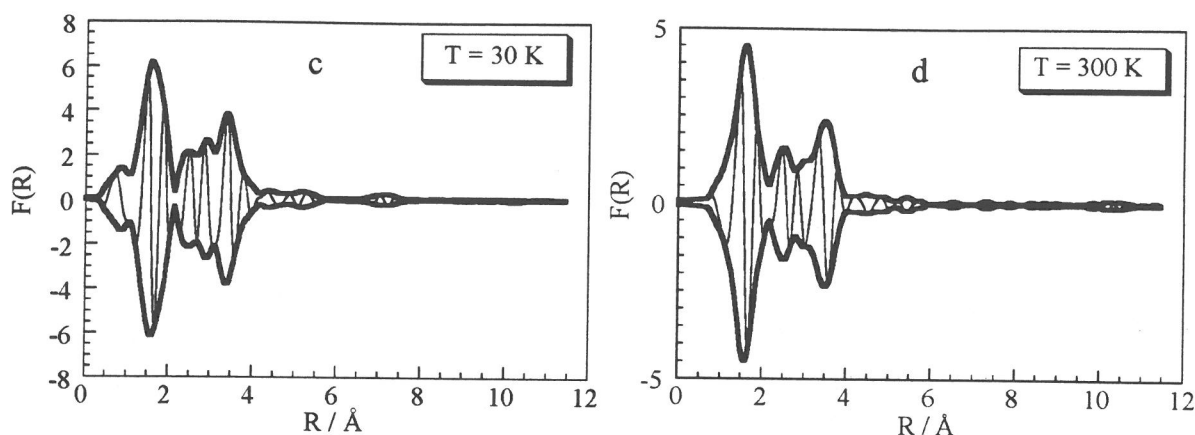


Figure III.8 : Spectres expérimentaux EXAFS de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: (c) Transformée de Fourier à 30 K ; (d) Transformée de Fourier à 300 K. (\pm Module (trait gras) et partie imaginaire (trait fin)).

Avant d'analyser les résultats de l'ajustement de la première sphère de coordination du Cu(II), qui sont donnés dans le tableau III.6, nous nous proposons de définir les variables suivantes :

- N correspond aux nombres d'atomes d'azote voisins situés à la distance R du Cu(II).
- σ est le facteur de Debye-Waller. C'est un coefficient relatif aux vibrations thermiques des distances Cu – voisins. Bien que leurs origines soient identiques, il ne faut pas confondre le facteur de Debye-Waller de la cristallographie et celui de l'EXAFS. En diffraction des rayons X, il est caractéristique du mouvement thermique individuel de chaque atome, considéré indépendamment. En EXAFS, la structure est vue dans le référentiel de l'atome absorbant : il représente la distribution des distances absorbeur-voisins, relativement à l'atome central¹⁵. Si un atome voisin a un mouvement thermique faiblement corrélé avec celui de l'atome central, son facteur de Debye-Waller est élevé. Ce facteur peut également traduire un désordre structural.

- $P(F)$ représente la probabilité qu'une amélioration a réellement été apportée par le modèle de distribution de distances choisi.

	N	σ (Å)	R (Å)	ΔE_o (eV)	$P(F)$ %
300 K, 1 distance Cu – N	3,40	0,066	2,01	-8,4	
300 K, 2 distances Cu – N	3,71	0,072	2,00	-8,9	99
	0,82	0,072	2,38	-8,9	
30 K , 1 distance Cu – N	3,50	0,045	2,02	-6,6	
30 K , 2 distances Cu – N	4,0	0,054	2,01	-8,4	94
	1,50	0,054	2,36	-8,4	

ΔE_o est le décalage par rapport à l'énergie du seuil, E_o .

Tableau III.6 : Ajustement des données EXAFS de la première sphère de coordination du Cu(II) de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les deux caractéristiques essentielles qui se dégagent de ces résultats sont les suivantes :

- La géométrie octaédrique Cu – N déterminée par EXAFS correspond à ce qui a été trouvé dans la structure cristalline. La forte distorsion de l'octaèdre avec quatre distances courtes Cu – N autour de 2 Å et deux distances longues à 2,36-2,40 Å, a été modélisée par EXAFS en utilisant un ajustement à deux distances qui est statistiquement bien meilleur qu'un modèle à une distance. La probabilité F trouvée est supérieure à 90 %. Les légères différences observées entre les distances obtenues par EXAFS et par cristallographie sont comprises dans les marges d'erreurs habituellement observées en EXAFS (0,02 Å).

- L'amplitude du signal EXAFS de la première couche est assez sensible à la température. L'augmentation du facteur de Debye-Waller de 0,05 Å à 0,07 Å, est assez importante. Les fluctuations thermiques des distances Cu – voisins sont donc gouvernées par l'augmentation de température, celles-ci étant plus importantes à température ambiante qu'à basse température.

On peut remarquer qu'environ six atomes d'azote ont été trouvés autour du cuivre(II) par EXAFS à 30 K comme dans la structure cristalline, ($N_1 + N_2 = 4 + 1,5 \sim 6$). En revanche, un nombre inférieur ($N_1 = 3,7$ et $N_2 = 0,8$) a été trouvé à 300 K. Ce comportement a été retrouvé dans de nombreuses études EXAFS pour des systèmes ayant plusieurs distances différentes¹⁶. Ceci peut s'expliquer par l'insuffisance du modèle de vibration harmonique, quand le facteur de Debye-Waller est trop élevé.

Le signal EXAFS correspondant à la deuxième couche d'atomes ne peut pas être traité de la même façon que le signal de la première couche. Dans ce dernier cas, il avait été possible de filtrer et d'ajuster le spectre EXAFS simplifié en ne tenant compte que des contributions de rétrodiffusion simple. Cependant, pour la deuxième couche d'atomes, la situation est plus complexe. En effet, les termes de rétrodiffusion simple et de diffusion multiple sont mélangés et ne peuvent être traités séparément dans ce domaine de distances. C'est pourquoi une modélisation du spectre EXAFS total par un traitement *ab-initio* en utilisant un programme adapté à cette situation (FEFF¹⁷) a été préférée. Il a été tenu compte de tous les atomes situés dans une sphère ayant pour rayon la double distance Cu – Cu (7,7 Å). Des chemins de diffusion simple et de diffusion multiple ont été aussi considérés.

La transformée de Fourier obtenue par ce modèle et le spectre expérimental à 30 K sont présentées sur la figure III.9.a pour sa partie imaginaire et sur la figure III.9.b pour son module.

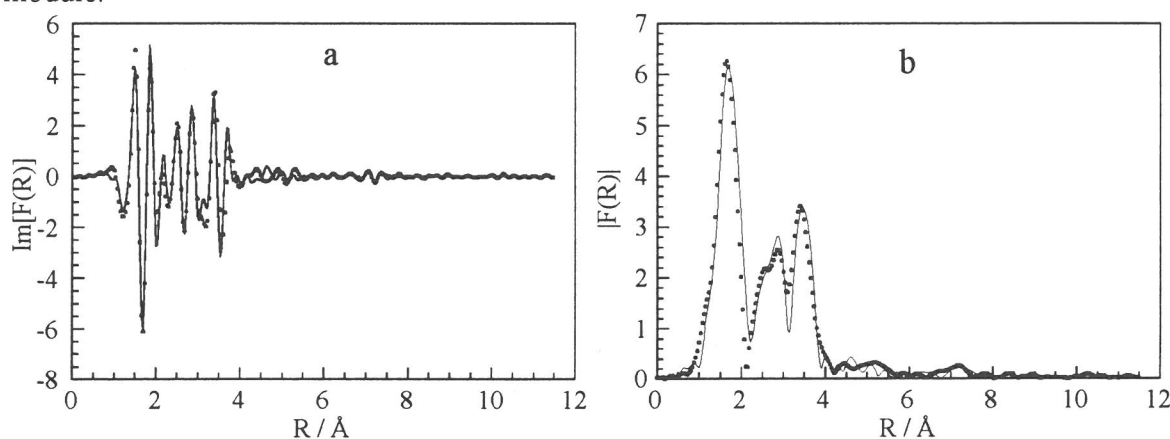


Figure III.9 : TF du spectre expérimental EXAFS de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 30 K (•••) et du modèle *ab-initio* FEFF (—). (a) partie imaginaire (b) module.

Les signaux dominants de la figure III.9.b sont attribués aux chemins de diffusion simple des premiers voisins (atomes d'azote de l'octaèdre distordu du Cu(II)) et aux chemins de diffusion simple et multiple des atomes de carbone et d'azote du cycle 1,2,4-triazole, entre 3 et 4 Å. L'amplitude du troisième pic de la TF est constituée de 70 % de diffusion simple Cu – Cu (3,85 Å) et de 30 % de diffusion multiple par les atomes légers (C et N du cycle aromatique). De 4 à 7 Å, les contributions EXAFS sont faibles, si ce n'est totalement négligeables. Le pic autour de 7 Å est constitué principalement par des chemins de diffusion multiple impliquant uniquement les ions cuivre(II). Avant d'effectuer tout affinement, les positions des pics du modèle théorique FEFF et de la TF expérimentale ont été comparées. Comme ces positions se sont ajustées correctement, il n'a pas été nécessaire d'affiner les positions atomiques. Seules les amplitudes de ces pics ont été ajustées. Ceci a été fait en affinant les facteurs de Debye-Waller de tous les chemins de diffusion (tableau III.7).

	σ (Å)
Valeur générale pour presque tous les chemins de diffusion	0,07
Chemins de rétrodiffusion simple : 1 ^{ère} sphère de coordination (octaèdre Cu – N ^a)	0,056
Chemin de rétrodiffusion simple Cu – Cu (3 ^e pic de la T.F. ^b)	0,056
Chemins de diffusion multiple ^c Cu – Cu – Cu	0,08

a : distances 2,01-2,38 Å ; b : distances 3,82-3,85 Å ; c : distances 7,65-7,70 Å

Tableau III.7 : Facteurs de Debye - Waller obtenus grâce à un affinement par le modèle FEFF pour [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O à 30 K.

Le modèle FEFF permet donc de simuler la présence du pic autour de 7 Å. Afin de tester le poids de la diffusion multiple Cu – Cu – Cu à ce signal, deux tests ont été réalisés. Les facteurs de Debye - Waller attribués aux chemins de diffusion multiple ont été légèrement augmentés. Ceci a pour conséquence de diminuer considérablement l'amplitude de ce pic. De même, si on néglige ces chemins et si l'on utilise uniquement des chemins de diffusion simple, le signal à 7 Å est complètement éliminé. Ceci se voit très bien sur l'intervalle de 6,5 à 8,5 Å, représenté dans l'encart de la figure III.10, qui montre la comparaison d'un modèle incluant tous les chemins de diffusion, avec un modèle réduit aux contributions de diffusion simple. En revanche, l'ajustement marche parfaitement si on n'effectue pas cette approximation (figure III.9.a).

En résumé, il a donc été prouvé que le pic autour de 7 Å est presque exclusivement dû au signal de diffusion multiple Cu – Cu – Cu et que son amplitude est assez sensible à un changement dans les amplitudes des vibrations thermiques.

Des spectres EXAFS du composé [Ni(hyetrz)₃](ClO₄)₂•2H₂O ont également été enregistrés à température ambiante, ainsi qu'à basse température. Le pic à 7 Å est clairement visible à 30 K et est observé à la température ambiante avec cependant une amplitude plus faible. Ceci est en net contraste avec le dérivé au Cu(II) pour lequel ce pic, bien que présent à 30 K, disparaît presque totalement à 300 K. L'évolution du facteur de Debye-Waller pour les composés a été suivie en fonction de la température. Ce facteur augmente plus rapidement avec la température pour le composé du Cu(II) que pour le composé du Ni(II). Ceci est dû au

fait que l'entropie vibrationnelle est plus grande pour le dérivé au Cu(II), qui est un ion fortement distordu par l'effet Jahn-Teller, alors que le Ni(II) n'est pas sujet à cet effet.

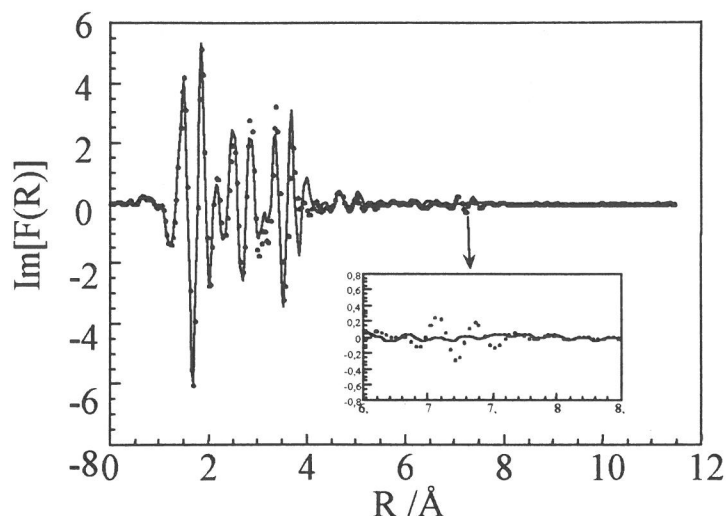


Figure III.10 : TF du modèle FEFF de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, incluant tous les chemins de diffusion (•••) et modèle FEFF réduit aux contributions de diffusion simple (—). La région de 6,5 à 8,5 Å a été agrandie afin de souligner l'importance de la contribution de la diffusion multiple Cu – Cu – Cu comparée à celle de la diffusion simple.

III.2.3. Propriétés Magnétiques

Les propriétés magnétiques de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont représentées sur la figure III.11 avec la courbe $\chi_M T = f(T)$, χ_M étant la susceptibilité magnétique molaire par ion cuivre(II).

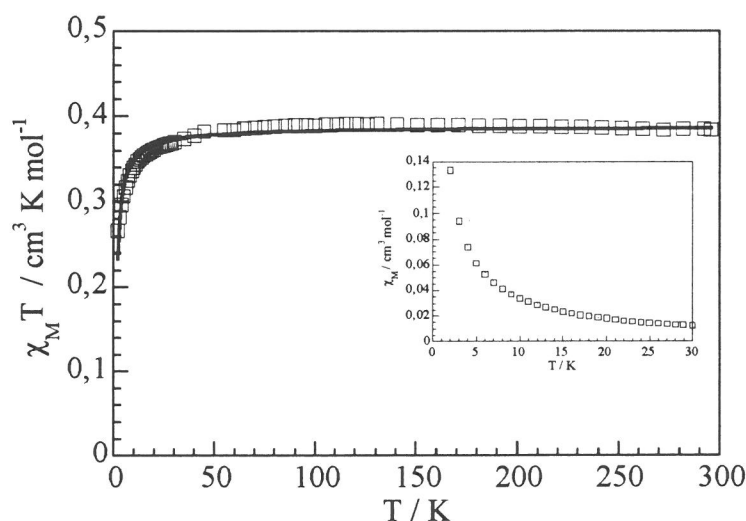


Figure III.11 : Courbes $\chi_M T = f(T)$ expérimentale (\square) et calculées (— ; $J = -1,18(2) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,03(1)$) pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La courbe $\chi_M = f(T)$ est représentée dans l'encart.

A 290 K, $\chi_M T$ vaut $0,384 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion cuivre(II) isolé. Lorsqu'on abaisse la température, $\chi_M T$ diminue très progressivement puis

chute brutalement au-dessous de 50 K, pour atteindre une valeur de $0,265 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K. Ce comportement est caractéristique d'un composé présentant une interaction antiferromagnétique globale entre les ions cuivre(II) voisins. Cependant, l'absence de maximum au-dessus de 2 K, sur la courbe $\chi_M = f(T)$ représentée dans l'encart de la figure III.11 nous indique que cette interaction doit être faible.

Les données magnétiques ont été interprétées en utilisant l'expression de la susceptibilité magnétique molaire d'une chaîne d'ions cuivre(II) espacés uniformément, basée sur le modèle de Bonner et Fisher^{18,19}.

$$\chi_M = \left(\frac{Ng^2\beta^2}{kT} \right) \left(\frac{0,25 + 0,074975x + 0,075235x^2}{1,0 + 0,9931x + 0,172135x^2 + 0,757825x^3} \right) \quad (1)$$

où $x = |J|/kT$ et J est le paramètre d'interaction isotropique que l'on trouve dans l'hamiltonien de spin :

$$H = -J[\sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}] \quad (2)$$

Dans l'équation (1), N est le nombre d'Avogadro, g le facteur de Landé, β le magnéton de Bohr et k la constante de Boltzmann. Un ajustement correct a été obtenu pour les paramètres suivants : $g = 2,03(1)$ et $J = -1,18(2) \text{ cm}^{-1}$ (voir figure III.11). J peut être considéré comme étant égal à la valeur moyenne de $J(1+\alpha)$ et $J(1-\alpha)$ où α est un paramètre d'alternation très faible.

L'hypothèse d'un échange magnétique négligeable entre les ions cuivre(II) voisins est justifié si on se réfère aux études de clusters trinucéaires triplement pontés par des $N1,N2$ 1,2,4-triazole $\text{Fe(II)} - \text{Fe(II)} - \text{Fe(II)}^2$ et $\text{Co(II)} - \text{Co(III)} - \text{Co(II)}^{20}$, où l'ion métallique central est diamagnétique et où aucune interaction magnétique n'a pu être détectée entre les ions métalliques terminaux paramagnétiques.

III.2.4. Discussion et conclusion

$[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est la première chaîne linéaire de métal(II) avec des triples ponts $N1,N2$ -1,2,4-triazole qui a fait l'objet d'une étude cristallographique détaillée.

Pour ce composé, une interaction antiferromagnétique relativement faible entre les ions métalliques(II) voisins, a été trouvée ($J = -1,18(2) \text{ cm}^{-1}$). Pour un ion d^9 , l'électron non-apparié se trouve dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, avec très peu de densité de spin dans la direction des ligands 1,2,4-triazole qui sont coordonnés axialement. L'amplitude de l'interaction antiferromagnétique entre les ions Cu(II) peut donc être expliquée par un chemin de superéchange impliquant les orbitales σ de la moitié diazine $N1,N2$ du réseau triazole pontant²⁰⁻²⁷. On peut remarquer que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ localisées sur les ions Cu(II) de ce composé ne sont pas orientées favorablement pour donner un recouvrement important avec les ligands hyetrz. Ceux-ci relient les ions métalliques avec des distances $\text{Cu} - \text{N}$ assez courtes (hyetrz-3 entre Cu1 et Cu2 , et

hyetrz-6 entre Cu2 et Cu3). Il s'ensuit que le chemin principal du superéchange ne passe qu'à travers un seul ligand triazole par pont (hyetrz-3 et hyetrz-6). La géométrie de pontage de ces ligands est très asymétrique, avec un angle Cu – N – N normal ($\sim 123^\circ$) et un autre angle assez grand (130°). Par ailleurs, ces ligands 1,2,4-triazole ont tendance à sortir du plan équatorial formé par les deux ions Cu(II) impliqués. Toutes ces caractéristiques conduisent à une propagation assez inefficace du superéchange par l'intermédiaire de ce réseau pontant, ce qui explique ainsi la faible valeur de la constante d'échange isotrope J .

Les ions Cu(II) se trouvent dans un environnement octaédrique fortement distordu par l'effet Jahn-Teller. Ceci est également à l'origine du fait que deux groupes 1,2,4-triazole sur trois relient les ions métalliques d'une façon très asymétrique. Dans tous les cas, des différences notables dans les angles Cu – N – N et des angles de torsion considérables Cu – N – N – Cu ont été observés. Il est important de remarquer que, bien que les ions Cu(II) soient dans ce type d'environnement, la chaîne conserve un caractère essentiellement linéaire.

Des données structurales ont également été obtenues pour une autre chaîne linéaire apparentée, de formule $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^{28}$. La symétrie cristallographique est identique à celle de notre composé, mais cependant la distorsion de l'octaèdre de Cu(II) n'est pas totalement similaire. En effet, trois paires de distances Cu – N ont pu être distinguées : des distances courtes de 2,019(3) Å, moyennes de 2,101(3) Å ainsi que des distances longues de 2,327(3) Å. Cependant, le manque de données structurales supplémentaires ne nous permet pas de comparer plus précisément ces deux chaînes.

L'analyse de la structure de ce composé du cuivre(II) peut nous être utile afin de mieux comprendre la structure des dérivés analogues du Fe(II), qui sont bien connus pour présenter une TS coopérative. Malheureusement, jusqu'à maintenant, il n'a pas été possible d'obtenir des données cristallographiques pour ces matériaux. Cependant, l'étude EXAFS des composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Htrz} = 1,2,4\text{-H-triazole}$; $\text{trz} = 1,2,4\text{-triazolato}$) a permis de confirmer qu'une structure similaire pouvait être formée avec le Fe(II)⁶. Ce n'est que récemment que l'EXAFS a permis d'acquérir finalement une information directe de l'effet de la TS du Fe(II) sur la structure électronique et spatiale des composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2$ ($\text{Anion} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , Br^- , ClO_4^-) et des phases magnétiques diluées $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2^{29-31}$.

La géométrie de coordination impliquant un ion Fe(II) doit être plus proche d'un octaèdre régulier, en particulier dans l'état BS pour lequel aucun effet Jahn-Teller n'est attendu. Pour le composé trinuécléaire linéaire du Fe(II), $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, l'ion Fe(II) central se trouve dans un octaèdre presque régulier² dans les états HS et BS. Dans ce cas, les ligands $N1, N2$ -1,2,4-triazole pontants sont tous identiques et relient les ions Fe(II) de façon assez symétrique avec des angles Fe – N – N de $124,3(4)^\circ$ et $124,5(4)^\circ$ dans l'état HS et de $123,6(5)^\circ$ et $126,1(5)^\circ$ dans l'état BS. Une symétrie octaédrique assez régulière a également été trouvée pour les sites HS Fe(II) N_6 de $[\text{Fe}_3(4\text{-(}p\text{-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tosylate})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}^3$ et $[\text{Fe}_3(4\text{-isopropyl-1,2,4-triazole})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tosylate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^4$. En revanche, l'ion Fe(II) HS central dans le composé linéaire trinuécléaire $[\text{Fe}_3(4\text{-(}p\text{-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^3$ présente une légère distorsion Jahn-Teller impliquant deux paires de distances Fe – N de 2,24(1), 2,14(1) et 2,15(1) Å.

Cette étude EXAFS a permis de calculer un modèle EXAFS *ab-initio* pour un composé polymérique à base d'un 4-R-1,2,4-triazole, et de le comparer à la structure cristalline. Dans l'introduction, nous avons vu que toutes les chaînes linéaires du Fe(II) de ce type présentaient dans l'état BS un pic à 7 Å sur le spectre EXAFS attribué à la diffusion multiple Fe – Fe – Fe. Ce pic n'est pas du à une erreur expérimentale, ni à un artefact lors du traitement des données, mais reflète bien une caractéristique structurale⁶. Il est intéressant de noter qu'il n'a pas été observé pour le composé mononucléaire $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ⁹. On pourrait ainsi conclure que ce pic de diffusion multiple permet d'identifier une structure polymérique. Celui-ci traduit seulement un alignement M-M-M pour des métaux situés à 3-4 Å. Ceci résulte de l'observation de ce signal à basse température pour le composé mononucléaire $[\text{Ni}(\text{dimethylglyoxime})_2]$, dont la structure était connue¹⁶. Dans cette structure, les atomes de Ni(II) sont empilés les uns au-dessus des autres le long de l'axe *c* avec des distances Ni – Ni de 3,24 Å^{30,31}.

La comparaison du comportement thermique du « pic à 7 Å » dans les composés du Cu(II) et du Fe(II) polynucléaires triplement pontés par des ligands *N1,N2*-1,2,4-triazole présente un intérêt particulier. Une des questions qui restait sans réponse concernait la disparition systématique du signal correspondant à la diffusion multiple dans les composés du Fe(II) HS de cette famille^{6,9}. La raison de cette disparition n'était pas totalement claire, dès lors que l'amplitude de la contribution EXAFS de diffusion multiple est sensible à l'angle de diffusion entre les ions métalliques et à la valeur du facteur de Debye-Waller. Même s'il est nécessaire d'avoir un alignement des centres métalliques pour avoir une contribution de diffusion multiple significative, il est possible d'annuler un pic EXAFS en augmentant le coefficient de vibration thermique sans changer la géométrie de l'alignement métallique⁶. C'est exactement ce qui se produit pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et cet effet pourrait être identique dans le cas des dérivés du Fe(II) HS. Jusqu'à maintenant, la signature de l'alignement EXAFS pour les polymères du Fe(II) n'a été détectée que dans l'état BS, indépendamment de la température à laquelle le spectre EXAFS a été enregistré (de 77 à 355 K)⁶. En particulier, pour $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, il a été possible d'enregistrer le spectre EXAFS dans les états BS et HS à l'intérieur de la boucle d'hystérésis à la même température (355 K). Dans ce cas, le signal de diffusion multiple Fe – Fe – Fe qui est clairement visible dans l'état BS, est quasiment indécélable dans l'état HS. C'est pourquoi, un changement structural d'une chaîne linéaire Fe – Fe – Fe vers une structure de type zig-zag avait été proposé comme solution alternative par rapport à une simple augmentation du facteur de Debye-Waller.

Alors que le Cu(II) et le Fe(II) HS présentent un effet Jahn-Teller, il n'en est pas de même pour le Fe(II) BS ou pour le Ni(II). L'effet Jahn-Teller est non seulement responsable de la distorsion par rapport à la symétrie octaédrique (Jahn-Teller statique) mais encore conduit à une augmentation importante de l'entropie vibrationnelle du composé (Jahn-Teller dynamique). Par conséquent, la disparition du signal de diffusion multiple à la température ambiante pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ainsi que celle observée pour les dérivés HS devraient être attribuées à une simple augmentation des vibrations thermiques.

On peut noter que jusqu'à maintenant les spectres EXAFS des dérivés du Fe(II) HS ont seulement été interprétés pour des composés où la transition BS → HS se produit à des températures supérieures à 355 K. La preuve définitive que des composés du Fe(II) HS

peuvent posséder une structure linéaire sera seulement obtenue lorsque la signature EXAFS de diffusion multiple Fe – Fe – Fe autour de 7 Å sera détectée. Pour cela un dérivé HS présentant une TS à plus basse température est nécessaire. Cet aspect sera abordé au cours du chapitre VI, lors de l'étude EXAFS d'un composé de cette famille, possédant ces caractéristiques de transition de spin.

III.3. Structure cristalline et propriétés magnétiques de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans cette partie, nous présenterons la structure et les propriétés magnétiques d'une nouvelle chaîne de Cu(II) contenant le ligand hyetrz. Nous avons sélectionné l'anion triflate car il présente l'intérêt de posséder un groupement sulfonate susceptible de participer au réseau de liaisons hydrogène, comme nous l'avons vu lors de l'étude de la structure du composé $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$. La comparaison de la présente structure avec celle de la précédente chaîne de Cu(II) devrait nous permettre de mieux comprendre le mécanisme de propagation du superéchange magnétique dans les composés du Cu(II) contenant des triples ponts *N1,N2*-1,2,4-triazole.

III.3.1. Description de la structure

Les monocristaux du composé $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus de manière analogue à ceux du dérivé perchlorate. Des informations quantitatives sur cette synthèse sont données dans les annexes.

Un monocristal de couleur bleue sous la forme d'un hexagone de dimensions 0,60 x 0,50 x 0,35 mm a été sélectionné puis monté sur un diffractomètre à quatre cercles de type CAD4. La mesure a été effectuée à 298 K en utilisant la radiation monochromatique *Mo-K α* ($\lambda = 0,71069$ Å). Le composé cristallise dans un système triclinique, de groupe d'espace $P\bar{1}$ ($n^\circ 2$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 13,54(3)$ Å, $b = 14,37(3)$ Å, $c = 15,61(4)$ Å, $\alpha = 95,9(1)^\circ$, $\beta = 104,9(1)^\circ$, $\gamma = 106,5(1)^\circ$, $V = 2763(11)$ Å³ et $Z = 4$. Les facteurs de reliabilité finaux ont convergé vers $R(F) = 0,044$ et $wR(F^2) = 0,055$. Des données cristallographiques supplémentaires ainsi que des détails sur la collection des données et sur l'affinement sont donnés dans les annexes.

Une projection de la chaîne cationique linéaire de cuivre(II) est montrée sur la figure III.12. Le polymère de coordination se compose d'une unité cristallographique indépendante comprenant deux ions cuivre(II), Cu1 et Cu3, en positions spéciales et un autre cuivre(II) en position générale (Cu2), ainsi que six ligands hyetrz symétriquement indépendants. La notation adoptée lors de la précédente structure pour les ligands sera reconduite.

Les ions Cu(II) sont reliés par trois ponts constitués par les ligands hyetrz qui sont coordonnés aux atomes de cuivre par leurs atomes d'azote *N1* et *N2*, formant ainsi une chaîne le long de l'axe *c*.

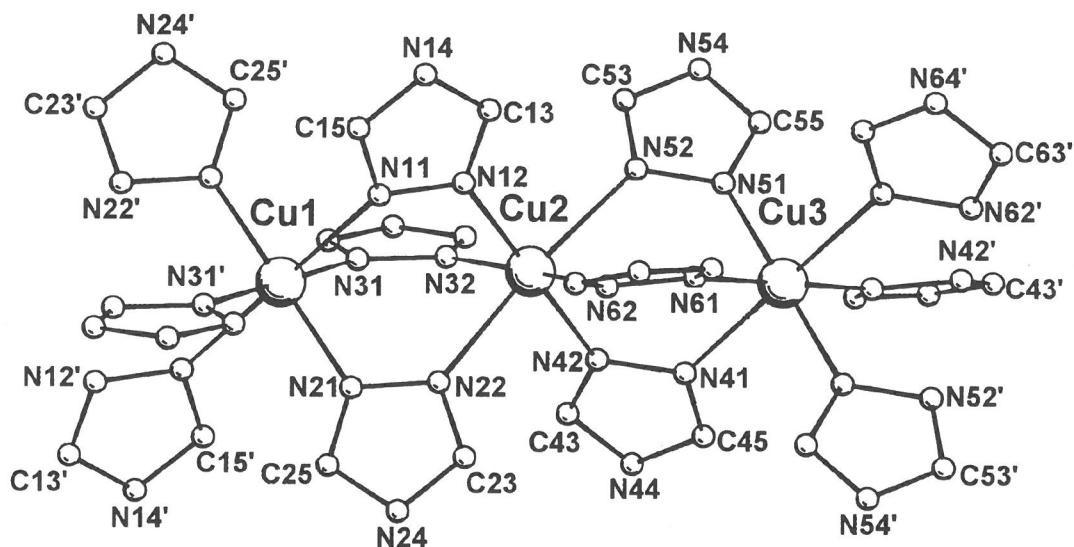


Figure III.12 : Maillon de la chaîne polymérique de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés. Les atomes primés sont générés par les opérations de symétrie 1-x, 1-y, -z et 1-x, 1-y, 1-z).

Les distances entre les atomes de cuivre et les longueurs de liaisons Cu – N sont données dans le tableau III.8.

Cu1 – Cu2	3,8842(4)	Cu2 – Cu3	3,9354(4)
Cu1 – N11	2,368(3)	Cu2 – N12	1,992(3)
Cu1 – N21	2,020(3)	Cu2 – N22	2,364(3)
Cu1 – N31	2,067(3)	Cu2 – N32	2,066(3)
Cu3 – N41	2,328(3)	Cu2 – N42	1,989(3)
Cu3 – N51	2,008(3)	Cu2 – N52	2,409(3)
Cu3 – N61	2,116(3)	Cu2 – N62	2,063(3)

Tableau III.8 : Distances Cu – Cu et longueurs de liaisons Cu – N (Å) pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pour l'octaèdre autour du Cu2, le plan de base est formé par quatre ligands triazole qui se coordinent à des distances de 1,992(3)-2,066(3) Å. Deux ligands triazole, reliés à des distances plus longues (2,364(3)-2,409(3) Å) en position axiale complètent la première sphère de coordination du Cu2. Cette distribution de distances Cu – N est l'indication d'un effet Jahn-Teller statique.

Les angles entre les plans équatoriaux des octaèdres de Cu(II) sont de 55,40(8)° pour Cu1 et Cu2 et de 50,35(8)° pour Cu2 et Cu3. Par conséquent, comme pour la précédente chaîne de cuivre, on observe un écart à la symétrie d'ordre 3, mais qui est cependant moins marqué. Les ligands triazole sont sensiblement plans. Aucun atome du cycle ne s'écarte de plus

de 0,01(1) Å de leur plan moyen. Les plans des ligands triazole qui relient les atomes Cu1 et Cu2, font entre eux des angles de 52(3)° pour hyetrz-1 et hyetrz-2, 60(3)° pour hyetrz-2 et hyetrz-3 et de 74(4)° pour hyetrz-1 et hyetrz-3. Le mode de pontage entre les Cu2 et Cu3 n'est en revanche pas similaire à celui obtenu entre Cu1 et Cu2. Les angles entre les plans des groupes triazole de ces ponts sont de 78,6(6)° pour hyetrz-4 et hyetrz-5, 61(3)° pour hyetrz-5 et hyetrz-6, et de 47(2)° pour hyetrz-6 et hyetrz-4. Cette différence très marquée dans la géométrie de pontage des deux paires de triples ponts *N1,N2*-1,2,4-triazole se reflète également par les distances Cu – Cu qui sont sensiblement différentes : Cu1 – Cu2 = 3,8842(4) Å alors que Cu2 – Cu3 = 3,9354(4) Å. Ceci est en net contraste avec la chaîne linéaire [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O pour laquelle une analogie très forte entre les modes de pontage des deux triples ponts fut observée avec des distances Cu1 – Cu2 = 3,8530(8) Å et Cu2 – Cu3 = 3,8293(2) Å³⁴. On peut remarquer que la principale différence entre ces deux composés provient du pont entre les Cu2 et Cu3. Ceci se répercute sur la distance Cu2–Cu3 pour le dérivé triflate qui est à comparer à la distance de 3,8293(2) Å trouvée pour le dérivé perchlorate, soit un allongement de 0,1 Å.

Regardons maintenant de plus près ces triples ponts *N1,N2*-1,2,4-triazole, et commençons par celui entre les Cu1 et Cu2 constitué des ligands hyetrz-1, hyetrz-2 et hyetrz-3. Hyetrz-1 est coordonné aux Cu1 et Cu2 avec une distance longue (Cu1 – N11 = 2,368(3) Å) et une distance courte (Cu2 – N12 = 1,992(3) Å). Les angles Cu1 – N11 – N12 de 123,9(2)° et Cu2–N12–N11 de 122,3(2)° peuvent être considérés comme normaux. L'angle de torsion Cu1–N11–N12–Cu2 est égal à -29,1(1)°. Hyetrz-2 est relié avec une distance normale (Cu1–N21 = 2,020(3) Å) et une distance longue (Cu2–N22 = 2,364(3) Å). L'angle Cu1–N21–N22 de 120,4(2)° est assez faible alors que l'angle Cu2–N22–N21 = 128,1(2)° peut être considéré comme élevé. L'angle de torsion qui résulte de cette géométrie, Cu1–N21–N22–Cu2, est de -16,3(1)°. Quant à hyetrz-3, il est maintenu avec deux distances Cu1–N31 = 2,067(3) Å et Cu2 – N32 = 2,066(3) Å identiques alors que les angles Cu1 – N31 – N32 = 129,2(2)° et Cu2 – N32 – N31 = 125,3(2)° sont élevés. L'angle de torsion Cu1 – N31 – N32 – Cu2 de -3,1(1)° est cependant assez faible. La différence observée entre les deux modes de pontage est confirmée par les angles de torsion qui sont maintenant de -13,5(1) ; -11,3(1) et -20,3(1) pour hyetrz-4, hyetrz-5 et hyetrz-6 respectivement. Alors que pour la chaîne [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O, les angles de torsion pour les groupes triazole possédant des distances Cu – N assez courtes étaient d'environ -11°, ils atteignent ici environ -20° au maximum (hyetrz-4). Les ligands coordonnés au Cu(II) avec des distances assez courtes ont été de nouveau numérotés (hyetrz-3 et hyetrz-6). Si l'on compare la figure III.12 à la figure III.5, on s'aperçoit que les ligands hyetrz-6 et hyetrz-4 ont permutés. Il ne s'agit pas d'une erreur de numérotation, mais bien d'une réelle permutation entre ces groupes triazole, qui traduit la dissymétrie très importante du pont entre Cu2 et Cu3 dans les deux chaînes du Cu(II).

La figure III.13 représente une vue de la structure le long de l'axe *a* et le long de l'axe *c*. La projection non-punctuelle le long de l'axe *c* nous montre que la chaîne est légèrement en zig-zag.

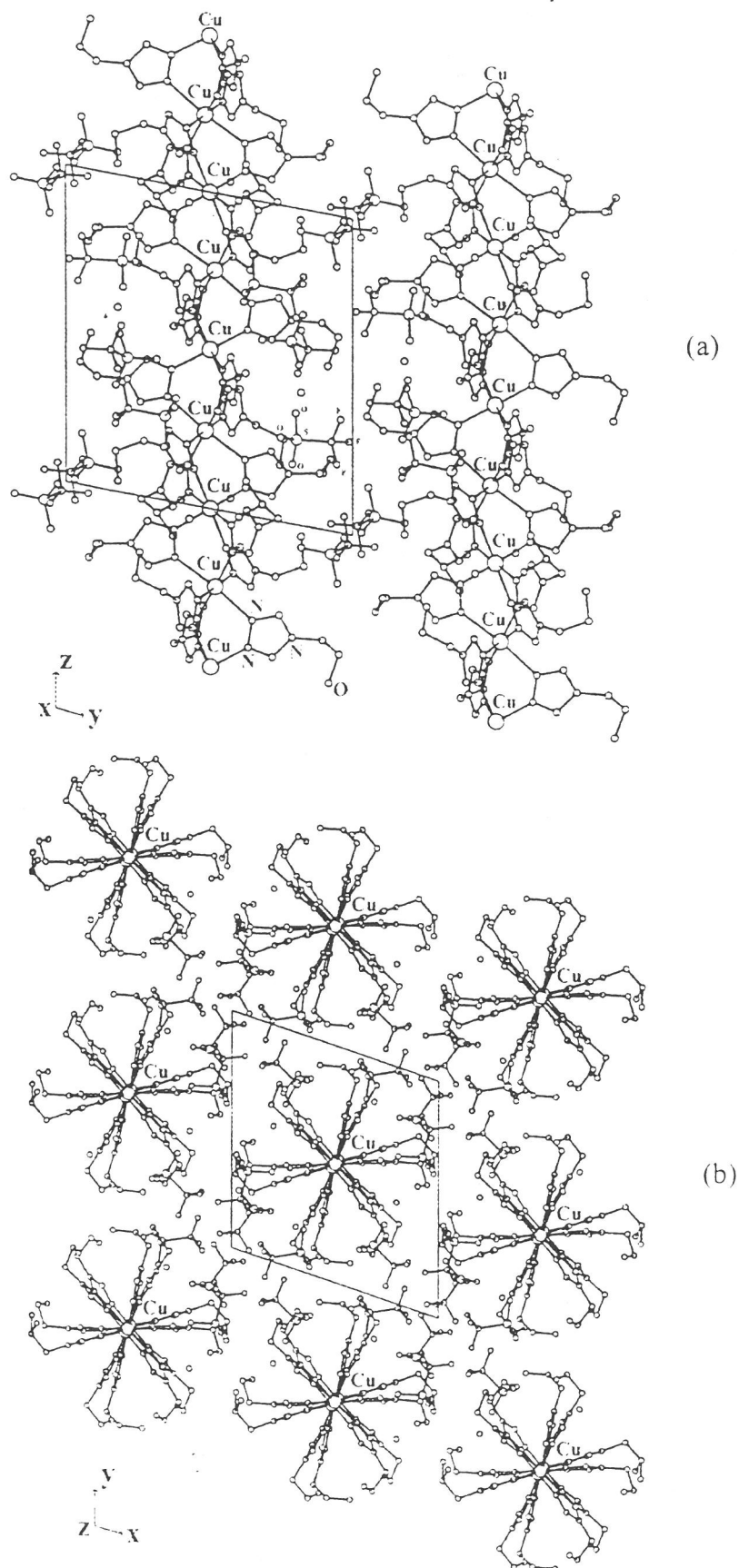


Figure III.13 : Vues de la structure de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le long de l'axe a (a) et le long de l'axe c (b).

Ceci se confirme par le déplacement de 0,239(1) Å de Cu2 par rapport à l'axe Cu1–Cu3 et par l'angle formé entre les paires d'ions Cu(II), (Cu1, Cu2) et (Cu2, Cu3) de 172,99(1)°. Les molécules d'eau non-coordinées et les anions triflate viennent occuper l'espace entre les chaînes, en se plaçant dans la troisième sphère de coordination. L'on peut noter l'orientation particulière de ces anions, qui positionnent leurs groupes sulfonate en face des groupements hydroxyéthyl des ligands triazole. Ceci est lié à la présence de liaisons hydrogène entre ces éléments. Les contacts oxygène-oxygène, présentés dans la table III.9, signalent en effet la présence d'un réseau de liaisons hydrogène très prononcé entre les groupements sulfonate, les groupements hydroxy et les molécules d'eau. Cependant, le désordre engendré par les triflate ne nous permet pas d'analyser avec précision la façon dont ceux-ci sont reliés à ce réseau.

O18	...	O87 ^a	2,97(2)
O38	...	O96 ^b	2,78(3)
O58	...	O106	2,79(2)
O39	...	O120	2,83(4)
O48	...	O120	2,88(2)
O58	...	O110	2,87(2)
O28	...	O48	2,67(2)
O110	...	O95	2,87(2)

Table III.9 : Distances interatomiques pertinentes (jusqu'à 3 Å) pour les interactions par liaison hydrogène pour [Cu(hyetrz)₃](CF₃SO₃)₂•2H₂O. (Les atomes marqués par une lettre sont générés par les opérations de symétrie : a) 1-x, -y, -z et b) 1-x, 1-y, -z. Les écarts types sont donnés entre parenthèses).

Comme pour la précédente chaîne de cuivre, une interaction intr chaîne entre deux groupements hydroxy de deux ligands triazole voisins a également été trouvée (O28 ... O48 de 2,67(2) Å). Cependant, ici encore, aucune interaction entre les chaînes n'a pu être détectée.

III.3.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de [Cu(hyetrz)₃](CF₃SO₃)₂•2H₂O sont représentées sur la figure III.14 avec la courbe $\chi_M T = f(T)$.

A 300 K, $\chi_M T$ vaut 0,409 cm³ K mol⁻¹, ce qui indique un cuivre(II) isolé. Lorsqu'on abaisse la température, $\chi_M T$ augmente très progressivement, puis plus brutalement en dessous de 40 K pour atteindre une valeur de 0,847 cm³ K mol⁻¹ à 2 K. Ce comportement est caractéristique d'un composé présentant une interaction ferromagnétique globale. Une description qualitative de cette interaction a pu être donnée à l'aide de la loi de Curie-Weiss, $1/\chi_M = (T - \theta)/C$ (C étant la constante de Curie (cm³ K mol⁻¹) et θ , la température de Curie-Weiss (K)) avec $C = 0,41(1)$ et $\theta = 3,9(2)$ K.

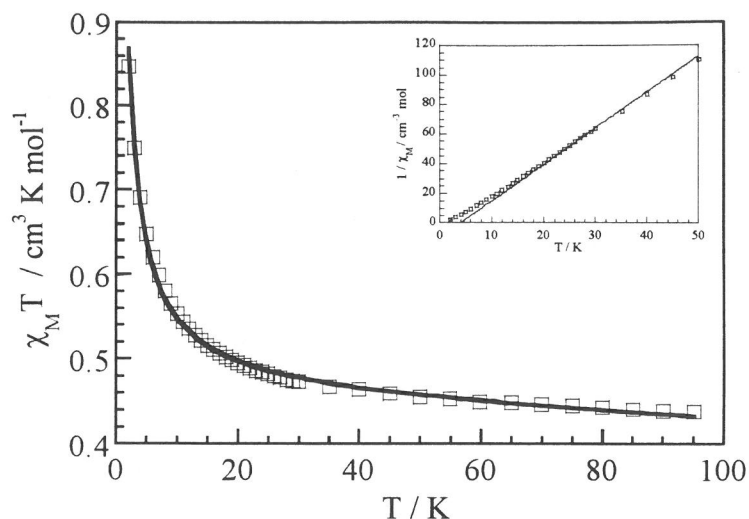


Figure III.14 : Courbes $\chi_M T = f(T)$ expérimentale (\square) et calculée (— ; $J = 1,45(3) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,20(1)$) pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La courbe $1/\chi_M = f(T)$ est représentée en encart.

Les données magnétiques ont été interprétées à l'aide du développement haute température proposé par Baker³⁵ dont la formule est rappelée ci-dessous :

$$\chi_M = \left(\frac{Ng^2 \beta^2}{4kT} \right) \left(\frac{1,0 + 5,7979916x + 16,902653x^2 + 29,376885x^3 + 29,832959x^4 + 14,036918x^5}{1,0 + 2,7979916x + 7,0086780x^2 + 8,6538644x^3 + 4,5743114x^4} \right)^{2/3} \quad (3)$$

où $x = J/2kT$ et J est le paramètre d'interaction isotropique que l'on trouve dans l'hamiltonien de spin :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}J[\sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j] - (\mu\mathbf{H}) \sum_i \mathbf{S}_{zi} \quad (4)$$

L'ajustement des données, qui a été conduit en dessous de 100 K, est représenté sur la figure III.14. Un ajustement correct a été obtenu pour les paramètres suivants : $g = 2,20(1)$ et $J = 1,45(3) \text{ cm}^{-1}$.

La courbe de l'aimantation en fonction du champ enregistrée à 2 K est représentée sur la figure III.15.

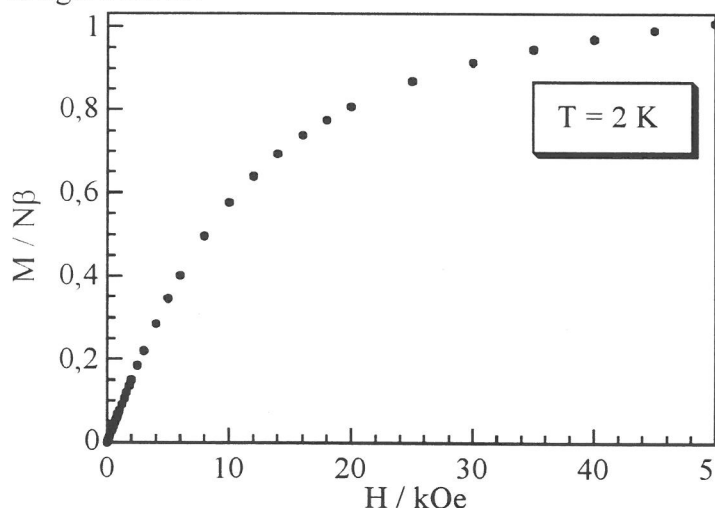


Figure III.15 :
Aimantation en fonction du champ
pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Lorsque l'on applique le champ, l'aimantation augmente progressivement puis arrive à saturation à 50 kOe pour une aimantation de 1,007 N β . La valeur calculée de l'aimantation à saturation est déterminée par la formule :

$$M_{sat} = Ng\beta S \quad (5)$$

Pour l'ion Cu(II), qui possède un spin de 1/2, la valeur théorique attendue est donc proche de 1. Elle correspond donc à la valeur obtenue expérimentalement pour ce composé.

III.3.3. Discussion et conclusion

[Cu(hyetrz)₃](CF₃SO₃)₂•2H₂O représente la première chaîne linéaire de métal(II) reliés par des triples ponts N1,N2-1,2,4-triazole pour laquelle une interaction de type ferromagnétique a été trouvée. Cette interaction est cependant assez faible ($J = 1,45(3) \text{ cm}^{-1}$).

On rappelle que le paramètre d'interaction isotropique (J) est la somme des contributions antiferromagnétique et ferromagnétique, qui sont en compétition³⁶.

$$J = J_{AF} + J_F \quad (6)$$

Généralement, lorsque deux ions Cu(II) sont reliés par des ligands pontants polyatomiques, tels que les μ -N1,N2-1,2,4-triazole, la contribution ferromagnétique au paramètre J est très faible et seule la contribution antiferromagnétique a une valeur significative³⁷. C'est le cas par exemple, pour [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O, où une interaction antiferromagnétique, certes faible ($J = -1,18(2) \text{ cm}^{-1}$), a été trouvée³⁴.

La présente chaîne de Cu(II) avec l'anion triflate présente un écart à la symétrie d'ordre trois plus faible que celle contenant l'anion perchlorate. La géométrie du pont triazole entre Cu2 et Cu3, est différente par rapport à celle entre Cu1 et Cu3. Ceci se traduit par des angles de torsion plus importants (-20°) et par un caractère zig-zag plus marqué que pour la précédente chaîne de Cu(II). De plus, l'interaction magnétique passe toujours par un seul triazole par pont, mais ici, les ligands triazole sélectionnés pour la propagation du superéchange, possédant les distances Cu – N les plus courtes (hyetrz-3 et hyetrz-6) sont disposés différemment par rapport au polymère précédent. Tous ces facteurs doivent contribuer à réduire considérablement la valeur de J_{AF} et par conséquent la contribution ferromagnétique à l'interaction magnétique domine.

En fait, un comportement ferromagnétique de faible amplitude avait déjà été observé pour deux composés trinuécléaires du Cu(II) contenant des triples ponts N1,N2-1,2,4-triazole. Ces composés ont pour formule [Cu₃(etrz)₉(H₂O)₃](CF₃SO₃)₆³⁸ et [Cu₃(metrz)₆(H₂O)₄](CF₃SO₃)₆•4H₂O³⁹. Cependant, la structure du second ne fut résolue que partiellement et le comportement magnétique observé ne fut pas interprété convenablement. On peut noter la présence de l'anion trifluorométhanesulfonate dans ces trois composés. Il ne peut pas être exclu que la façon dont il est inclus dans le réseau cristallin joue sur l'orientation des ligands triazole et donc sur les propriétés magnétiques.

Pour revenir au présent composé, un réseau de liaisons hydrogène très prononcé a été trouvé entre les ligands triazole, les molécules d'eau et les anions. Cependant, aucune liaison hydrogène entre les ligands des différentes chaînes de Cu(II) n'a été détectée.

Le composé $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ appelle la caractérisation structurale d'autres chaînes polynucléaires du Cu(II) avec des ligands 4-R-1,2,4-triazole. Une étude systématique de la variation de l'anion non-coordiné dans ces systèmes serait nécessaire afin de trouver le paramètre structural qui gouverne l'amplitude et le signe de J . Elle permettrait aussi de formuler des hypothèses sur l'arrangement spatial des anions dans les dérivés du Fe(II) à TS correspondants, qui pourrait être modulé par substitution. Il est en effet connu que la variation de l'anion peut avoir une influence remarquable sur le régime de TS⁴⁰⁻⁴². Ce dernier point sera illustré dans le chapitre suivant, qui traitera des caractéristiques de TS dans les composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ⁴³.

RÉFÉRENCES

- (1) J. G. Haasnoot dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, les Pays-Bas, 299.
- (2) G. Vos, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1682. (b) G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2905.
- (3) M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6029.
- (4) J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2433.
- (5) J. J. A. Kolnaar, Thèse de l'Université de Leiden **1998**.
- (6) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.
- (7) A. L. Spek, G. Vos, *Acta. Cryst.* **1983**, C 39, 990.
- (8) G. Vos, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, P. E. L. Schaminee, *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, 105, 31.
- (9) A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV* **1997**, 7, 633.
- (10) M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980.
- (11) (a) W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, J. S. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 167, 109. (b) W. Vreugdenhil, Thèse de l'Université de Leiden **1987**.
- (12) G. V. Romanenko, Z. A. Savelieva, N. V. Podberezskaya, S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **1997**, 38(1), 171.
- (13) P. J. van Koningsbruggen, J. W. van Hal, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2163.
- (14) F. S. Keij, Thèse de l'Université de Leiden **1990**.
- (15) B. K. Teo, dans *Inorganic Chemistry Concepts, EXAFS : Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- (16) B. Lengeler, P. Eisenberger, *Phys. Rev.* **1980**, B21, 4507.
- (17) (a) J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3397. (b) J. J. Rehr, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 8. (c) J. J. Rehr, J. Mustre de Léon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5135. (d) J. Mustre de Léon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *Phys. Rev.* **1991**, B44, 4146. (e) J. J. Rehr, R. C. Albers, *Phys. Rev.* **1990**, B41, 8139.
- (18) J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964**, A135, 640.
- (19) W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1415.
- (20) L. Antolini, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, A. Giusti, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4858.
- (21) R. Prins, P. J. M. W. L. Birker, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4128.
- (22) A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2812.

- (23) W. M. E. Koomen-van Oudenniel, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1128.
- (24) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, S. Slingerland, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 1923.
- (25) P. M. Slangen, P. J. van Koningsbruggen, K. Goubitz, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1121.
- (26) P. M. Slangen, P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, J. Jansen, S. Gorter, J. Reedijk, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 289.
- (27) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, H. Kooijman, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2487.
- (28) V. P. Sinditskii, V. I. Sokol, A. E. Fogel'zang, M. D. Dutov, V. V. Serushkin, M. A. Porai-Koshits, B. S. Svetlov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, 32, 1149.
- (29) N. V. Bausk, S. B. Érenburg, L. N. Mazalov, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, *J. Struct. Chem.* **1994**, 35, 509.
- (30) N. V. Bausk, S. B. Érenburg, L. G. Lavrenova, L. N. Mazalov, *J. Struct. Chem.* **1995**, 36, 925.
- (31) S. B. Érenburg, N. V. Bausk, V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, 157/158, 595.
- (32) L. E. Godycki, R. E. Rundle, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 487.
- (33) D. E. Williams, G. Wohlaue, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 755.
- (34) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. C. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357.
- (35) G. A. Baker, G. S. Rushbrooke, H. E. Gilbert, *Phys. Rev. A* **1964**, 135, 1272.
- (36) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH : New York, 1993.
- (37) O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 834.
- (38) G. Vos, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, P. E. L. Schaminee, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 105, 31.
- (39) W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, J. S. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 167, 109.
- (40) P. Gülich, *Structure and Bonding(Berlin)* **1981**, 44, 83.
- (41) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- (42) G. A. Renovitch, W. A. Jr, Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6377.
- (43) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wieczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1998**, IIc, 523.

CHAPITRE IV

**Influence de la taille des anions sphériques et de la présence
des molécules d'eau non-coordinées**

Introduction

Ce chapitre traitera de la préparation et de l'étude d'une nouvelle famille de matériaux moléculaires polynucléaires du Fe(II) à TS de formule générale $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Anion} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$, où *hyetrz* est le ligand 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (voir schéma IV.1). Nous avons choisi d'introduire comme substituant sur l'atome d'azote *N4* du triazole une chaîne éthane terminée par un groupe hydroxyle afin de favoriser la formation de contacts inter- et intramoléculaires dans la structure et ainsi accroître la coopérativité.

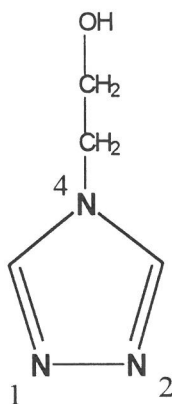


Schéma IV.1 : 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (*hyetrz*).

Des contacts intermoléculaires par le biais de cette fonction OH ont par exemple déjà été mis en évidence dans la structure du composé trinuécléaire linéaire $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$, décrite au chapitre III.

Ces composés sont constitués de chaînes linéaires dans lesquelles les ions métalliques sont reliés par trois ponts formés par les atomes d'azote *N1* et *N2* des ligands 1,2,4-triazole¹ comme il a été montré au chapitre III, lors de la description de la structure de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ². Celle-ci a révélé que les molécules d'eau et les anions non-coordinés se plaçaient dans l'espace situé entre les chaînes. Bien que ces deux entités soient engagées dans un réseau de liaisons hydrogène prononcé, aucune interaction intermoléculaire directe entre les chaînes de Cu(II) adjacentes n'a été détectée².

La variation des anions et des molécules de solvant non-coordinés dans les composés à TS est une stratégie pour moduler les températures de transition des systèmes considérés^{3,4}. Ainsi, Renovitch et Baker ont noté que la température de transition de $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3](\text{Anion})_2$ (2-pic = 2-picolylamine) dépendait fortement de la nature de l'anion ($\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) utilisé⁵. Un peu plus tard, Gütllich et ses collaborateurs ont trouvé un effet prononcé des molécules de solvant sur le régime de TS pour le même système⁶. Plus récemment, plusieurs études ont également démontré l'influence des anions non-coordinés et des molécules de solvants^{4, 7-12}.

Pour revenir aux systèmes polymériques, nous avons proposé au chapitre II, lors de l'étude de la série $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole ; $\text{Anion} =$

arylsulfonate)¹³, que la taille et la forme des groupements anioniques non-coordinés pouvaient influencer la taille des pores dans ces composés polymériques. En outre, il apparaissait qu'une structure comprenant de telles cavités pouvait permettre l'incorporation de molécules d'eau non-coordinées dans le réseau, celles-ci pouvant être facilement éliminées par chauffage. Dans le même temps, il fut démontré que ce processus impliquait également une transition BS → HS induite par le départ de ces molécules d'eau, qui initialement stabilisaient l'état BS.

Nous nous proposons de discuter les caractéristiques de TS des polymères de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Anion = Cl^- , NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^-) où la taille de l'anion peut être considérée en première approximation comme étant représentée par le rayon de la sphère dans laquelle il s'inscrit. Nous étudierons l'effet des molécules d'eau de solvation sur le régime de TS ainsi que la relation entre la taille de l'anion non-coordiné et la température de transition. En dernier lieu, nous considérerons l'influence de l'allongement de la chaîne en position 4 du triazole sur les TS de ces matériaux.

IV.1. Composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Les composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus en suivant la méthode de synthèse générale qui a été donnée dans les annexes.

Laissés à l'atmosphère ambiante pendant plusieurs heures, tous les composés se transforment en hydrates. Le nombre de molécules d'eau par unité moléculaire qui a été déterminé par analyse élémentaire et analyse thermique gravimétrique, varie de 1 à 3. Les mesures thermogravimétriques, réalisées sous atmosphère ambiante à la vitesse de 1 K min^{-1} révèlent que la perte d'eau commence à $\sim 310 \text{ K}$ et qu'à 400 K toutes les molécules d'eau ont été éliminées. Il n'y a pas de corrélation entre la taille des anions et le nombre de molécules d'eau par atome de Fe(II) incorporées dans le réseau cristallin. Les anions ne sont pas coordinés au métal. Ceci a pu être confirmé par spectroscopie infrarouge pour les anions polyatomiques qui montrent des absorptions caractéristiques de l'anion libre. Elles sont trouvées pour BF_4^- à 522 cm^{-1} (ν_1) et 1050 cm^{-1} (ν_2), pour ClO_4^- à 623 cm^{-1} (ν_1) et 1096 cm^{-1} (ν_2), pour NO_3^- à 1407 cm^{-1} et pour PF_6^- à 844 cm^{-1} (ν_3) et 559 cm^{-1} (ν_4)¹⁴.

A température ambiante, tous les composés étudiés se présentent sous la forme de poudre de couleur rose-violet ou blanche, suivant l'état de spin des centres métalliques. La couleur rose est due à la transition d-d $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ à 520 nm pour les sites de Fe(II) BS alors que la couleur blanche est due au fait que la plus basse transition d-d permise de spin ($^5\text{T}_{2g} \rightarrow ^5\text{E}_g$) pour les sites HS se trouve dans le proche infrarouge. Ces composés présentent un effet thermochromique marqué et les TS ont été étudiées optiquement en utilisant un appareil monté au laboratoire par E. Codjovi^{15,16}. La vitesse de mesure a été fixée à 1 K min^{-1} et les composés ont été étudiés pendant au moins trois cycles thermiques de 77 K à 400 K . Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau IV.1.

Anion	x^{\dagger}	Premier cycle		Deuxième cycle		Troisième cycle	
		$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$	$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$	$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$
Cl^-	3	364	301	314	301	314	301
NO_3^-	2	355	298	315	298	315	298
Br^-	3	312	285	294	285	294	285
I^-	1	285	285	297	285	297	285
BF_4^-	2	260	215	225	215	225	215
ClO_4^-	2	249	245	255	245	255	245
PF_6^-	2	322	195	205	195	205	195

[†] Nombre de molécules d'eau dans le composé de départ.

Tableau IV.1 : Températures de transition (K) tirées des mesures optiques pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Les composés BS $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Anion = Cl^- ($x = 3$), NO_3^- ($x = 2$), Br^- ($x = 3$), PF_6^- ($x = 2$)) ont été chauffés jusqu'à 400 K puis refroidis jusqu'à 77 K au cours d'un premier cycle thermique. Ils ont ensuite subi de nombreux cycles consécutifs de ce type. Le dérivé chloré dont la courbe est représentée sur la figure IV.1 est un exemple représentatif de cette classe de matériaux.

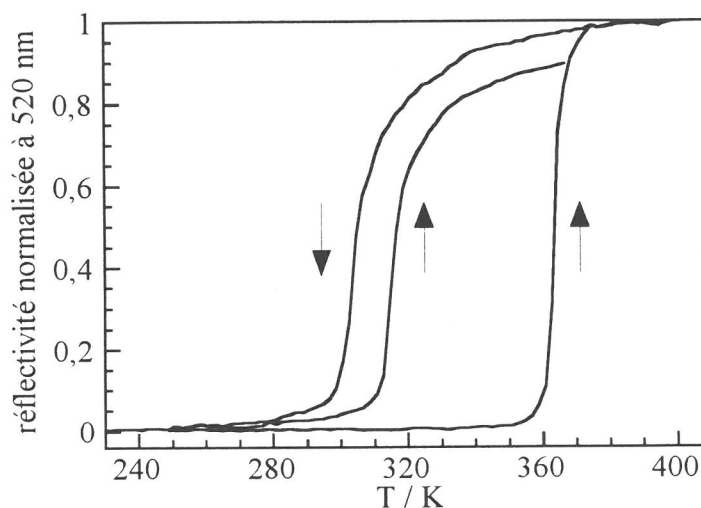


Figure IV.1 : Mesure optique en réflectivité enregistrée à 1 K min^{-1} pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Il révèle au chauffage une transition très abrupte BS \rightarrow HS se produisant à 364 K. Lorsque l'on refroidit le matériau, une transition également très abrupte HS \rightarrow BS à $T_{1/2}\downarrow = 301 \text{ K}$ est observée. Un second chauffage conduit à une transition BS \rightarrow HS également très abrupte à $T_{1/2}\uparrow = 314 \text{ K}$. Des cycles de refroidissement-chauffage indiquent que cette largeur d'hystérésis de 13 K ($T_{1/2}\uparrow = 314 \text{ K}$, $T_{1/2}\downarrow = 301 \text{ K}$) est conservée.

Tous ces composés hydratés présentent une première transition BS \rightarrow HS se produisant toujours à une température (entre 312 et 364 K) un peu supérieure à celle du départ des molécules

d'eau, trouvée par analyse thermogravimétrique (310 K). Ces caractéristiques sont typiques d'une transition de spin non-classique gouvernée par le départ des molécules d'eau du réseau que nous avons défini au chapitre II^{13,17}. La température à laquelle cette transition a été trouvée ne semble pas être corrélée au nombre de molécules d'eau du réseau ou au rayon de l'anion incorporé.

Les mesures thermogravimétriques réalisées sous les mêmes conditions expérimentales que les mesures optiques ont confirmé que les composés ont été complètement déshydratés après un premier chauffage à 400 K. Les boucles d'hystérésis enregistrées au-delà d'un premier cycle thermique sont donc celles des matériaux déshydratés. Les transitions trouvées sont très abruptes et leurs hystérésis ne sont pas modifiées après plusieurs cycles thermiques consécutifs, contrairement à l'hystérésis observée au cours du premier cycle qui n'est qu'apparente. Comme attendu, la reproductibilité n'est plus assurée après un premier cycle de chauffage-refroidissement puisque la transition BS \rightarrow HS obtenue au chauffage est celle du matériau hydraté alors que la transition HS \rightarrow BS observée pendant le refroidissement correspond au matériau déshydraté.

Les composés HS hydratés à la température ambiante, de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anion = ClO_4^- , BF_4^-) et $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, présentent quant à eux une TS en dessous de la température ambiante. Les températures de transition déduites des mesures optiques de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont $T_{1/2}^\uparrow = 249 \text{ K}$ et $T_{1/2}^\downarrow = 240 \text{ K}$. La variation des propriétés magnétiques de ce composé en fonction de la température est représentée sur la figure IV.2.

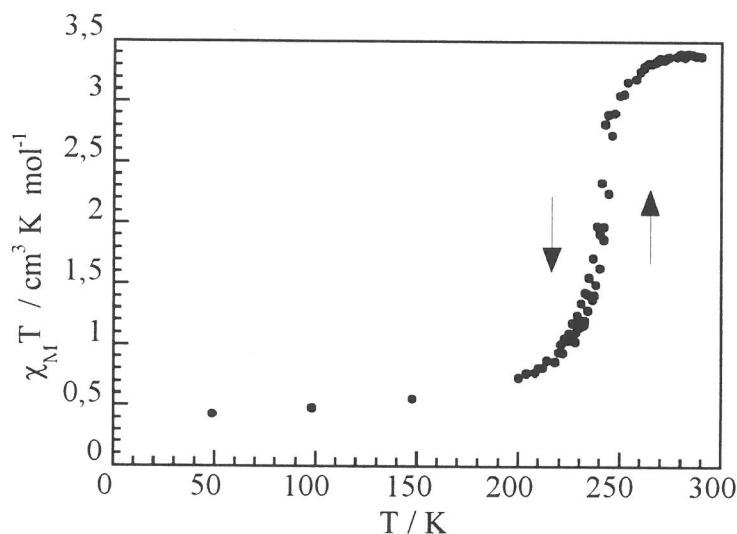


Figure IV.2 : Variation de $\chi_M T$ en fonction de la température pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A 290 K, la valeur de $\chi_M T$, où χ_M est la susceptibilité magnétique molaire par ion Fe(II), est de $3,38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état HS. Lorsqu'on abaisse la température, $\chi_M T$ reste constant puis chute brutalement après 240 K. A 50 K, $\chi_M T = 0,43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état BS. Lorsqu'on réchauffe le matériau, $\chi_M T$ ne suit pas le même chemin que pendant le refroidissement et une transition BS \rightarrow HS est observée autour de 245 K.

$[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ révèle des caractéristiques similaires avec des transitions abruptes en mode de chauffage ($T_{1/2}\uparrow = 260 \text{ K}$) et de refroidissement ($T_{1/2}\downarrow = 247 \text{ K}$) déduites des mesures optiques. Ce comportement a été confirmé par des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température, où $T_{1/2}\uparrow = 260 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 250 \text{ K}$ ont été trouvées. $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente une transition quasi complète ($\chi_M T(292 \text{ K}) = 3,62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et $\chi_M T(19 \text{ K}) = 0,09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) avec des températures de transition $T_{1/2}\uparrow = 274 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 266 \text{ K}$. Les mesures optiques indiquent $T_{1/2}\uparrow = 285 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 270 \text{ K}$.

Pour les trois composés discutés ci-dessus, les boucles d'hystérésis peuvent être reproduites à plusieurs reprises si la température de chauffage n'excède pas 300 K. Les légères différences observées entre les températures de transition déterminées par les méthodes optique et magnétique sont vraisemblablement reliées à des géométries de détection de la température différentes pour les deux techniques. En outre, les mesures optiques sont très sensibles aux phénomènes de surface des échantillons, alors que les données magnétiques reflètent le comportement physique de l'ensemble du matériau.

Il a également été possible d'obtenir les données optiques des composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2$ (Anion = ClO_4^- , BF_4^- , I^-) en chauffant les formes hydratées jusqu'à 400 K, puis en leur faisant subir plusieurs cycles thermiques de 77 à 400 K. Les températures de transition déduites de ces mesures pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2$ sont $T_{1/2}\uparrow = 225 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 215 \text{ K}$, alors que celles de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ sont $T_{1/2}\uparrow = 255 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 245 \text{ K}$. Quant à $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2$, ses températures de transition sont $T_{1/2}\uparrow = 297 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 285 \text{ K}$ (voir figure IV.3).

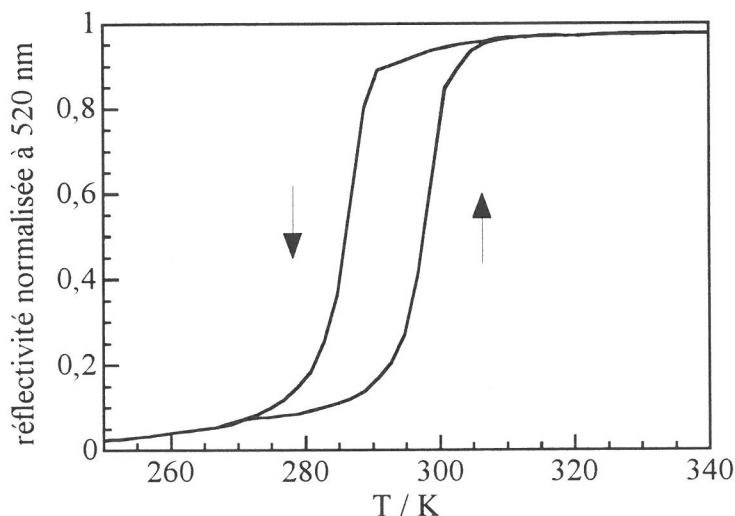


Figure IV.3 : Mesure optique en réflectivité enregistrée à 1 K min^{-1} pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2$.

Un composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a pu être obtenu après séchage sous P_2O_5 pendant 12 heures. Il a fait l'objet d'une étude de spectroscopie Mössbauer. La variation de la dépendance en température de la fraction molaire HS (x_{HS}) est représentée à la figure IV.4.

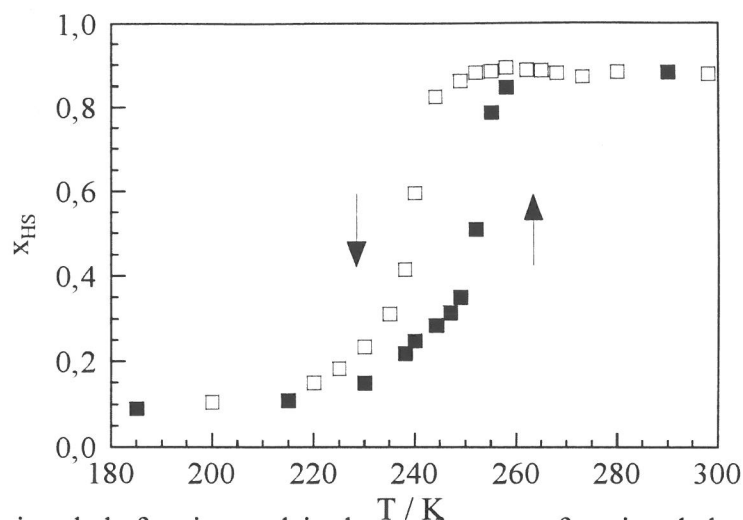


Figure IV.4 : Variation de la fraction molaire haut-spin x_{HS} en fonction de la température pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ déduite des mesures Mössbauer.

La boucle d'hystérésis observée ($T_{1/2}^{\uparrow} = 252 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\downarrow} = 239 \text{ K}$) est reproductible au cours de plusieurs cycles thermiques. La transition n'est pas complète à haute et à basse température. Une transition incomplète a également été trouvée lors de l'étude magnétique de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A titre indicatif, les spectres Mössbauer obtenus dans la boucle d'hystérésis sont représentés sur la figure IV.5¹⁸.

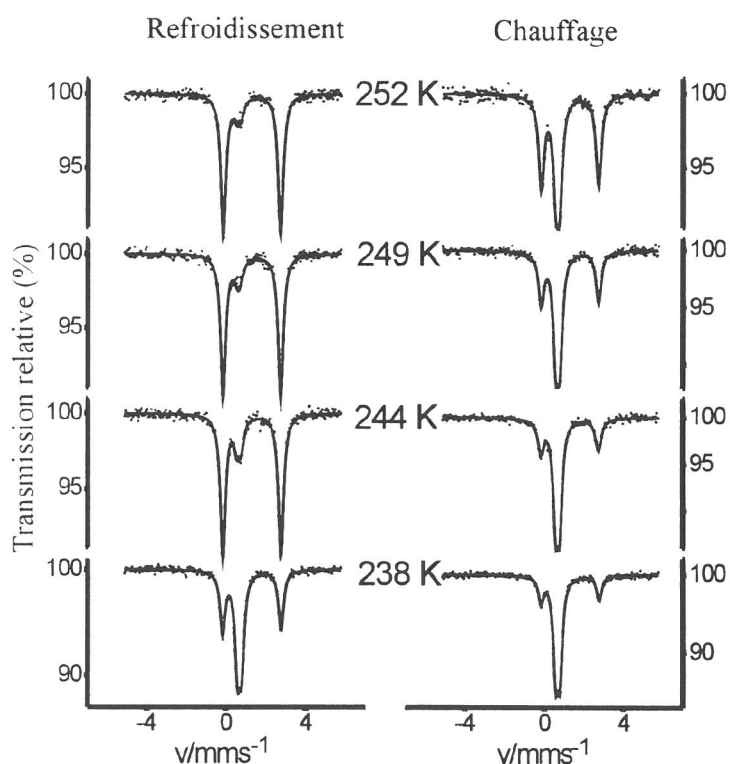


Figure IV.5 : Spectres Mössbauer¹⁸ obtenus dans la boucle d'hystérésis de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le composé déshydraté obtenu à partir de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a révélé une transition graduelle et incomplète par mesures magnétiques.

Il a également été possible de synthétiser un matériau non-hydraté de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2$ en travaillant avec de l'éthanol anhydre comme solvant, complétant ainsi la série $x = 0, 1, 2$. Ce composé, n'ayant pas été exposé à l'humidité atmosphérique, a révélé les mêmes caractéristiques de TS que le précédent matériau.

Le comportement de TS des différents composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est résumé dans le tableau IV.2.

x	Premier cycle		Second cycle	
	$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$	$T_{1/2}\uparrow$	$T_{1/2}\downarrow$
0 ^a	TS graduelle et incomplète			
1	252	239	251	239
0 ^b	TS graduelle et incomplète			
2	260	247	260	247
0 ^c	225	215	225	215

^a Echantillon obtenu par synthèse en solvant anhydre et maintenu en absence d'eau (magnétisme).

^b Echantillon obtenu après déshydratation de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (magnétisme).

^c Echantillon obtenu après déshydratation de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (optique).

Tableau IV.2 : Températures de transition pour $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Le comportement de TS des composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dépend du nombre de molécules d'eau dans la maille du composé de départ. Les températures de transition pour la série $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ augmentent avec le nombre de molécules d'eau du réseau. Le contraire est observé pour les composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2$ avec $\text{Anion} = \text{ClO}_4^-$ et I^- . Leurs températures de transition sont légèrement déplacées vers de plus hautes températures, si on les compare avec celles de leurs hydrates. Par conséquent, ces deux composés sont les premiers exemples dans la série $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2$, où l'inclusion de molécules d'eau non-coordinées conduit à une déstabilisation de l'état BS. Le même effet a déjà été observé pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, avec $T_{1/2}\uparrow = 299 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 295 \text{ K}$ alors que $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possède une hystérésis de 26 K avec $T_{1/2}\uparrow = 295 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 269 \text{ K}$ ^{19,20}. De plus, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ transite au-delà de la température ambiante avec $T_{1/2}\uparrow = 320 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 315 \text{ K}$, alors que le composé non hydraté transite à de plus basses températures avec $T_{1/2}\uparrow = 266 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 263 \text{ K}$ ^{21,22}. Ainsi, la présence de molécules d'eau dans le réseau influencerait les températures de transition plus par la structure cristalline que par des interactions par liaisons hydrogène, dès lors que ces dernières devraient avoir le même effet pour tous les membres de cette série de composés du Fe(II) comprenant le ligand hyetrz. Les liaisons hydrogène éventuelles impliquant les groupements hydroxyle ne peuvent modifier directement l'effet électronique du cycle triazole, au contraire des composés formés avec les ligands NH_2trz et Htrz .

Les composés déshydratés présentent tous des boucles d'hystérésis stables et reproductibles qui ont une largeur de $13 (\pm 4)$ K. Les températures de transition ont tendance à augmenter de façon quasi linéaire lorsque le rayon de Van der Waals des groupes anioniques non-coordinés diminue, comme ceci est illustré sur la figure IV.6.

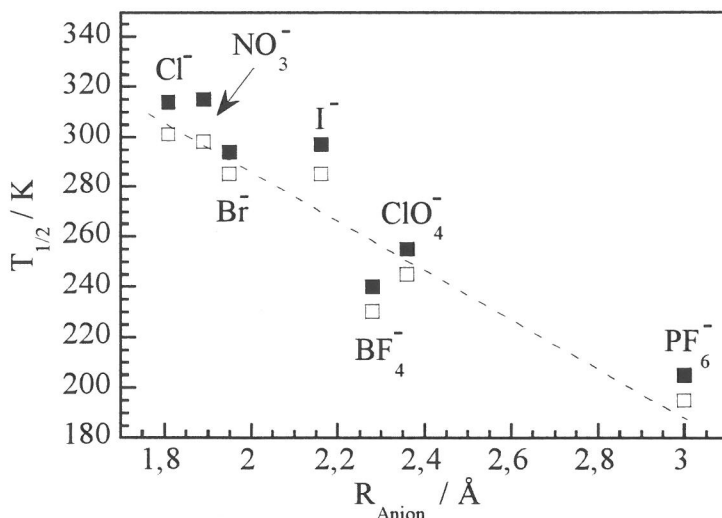


Figure IV.6 : Températures de transition pour les composés déshydratés de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2$ en mode de chauffage (■) et en mode de refroidissement (□) en fonction du rayon de l'anion. (La ligne en pointillée sert de guide pour les yeux).

Une évolution analogue avait déjà été trouvée pour les composés de la série $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dont la température de transition augmente dans l'ordre suivant : ClO_4^- , I^- , Br^- , NO_3^- , Cl^- ²³. L'étude EXAFS des formes BS de ces mêmes composés a montré que les longueurs de liaison Fe – N tendaient à diminuer avec le rayon des anions considérés^{24,25a,25b}. Enfin, des études de spectroscopie Mössbauer²¹ et des analyses des spectres de fluorescence rayons X^{25c} ont confirmé que cette diminution était corrélée à l'augmentation de la covalence de la liaison Fe – N. Il a été proposé que la diminution de la taille des anions conduisait à un rapprochement des chaînes les unes des autres et donc à une augmentation de la « pression électrostatique » interne qui résulterait de l'augmentation des interactions entre les groupements anioniques et les chaînes cationiques^{23,24}. Ce rapprochement devant en dernier lieu conduire à une augmentation de la compression de l'octaèdre FeN_6 ^{24,25b}.

On peut également noter que la largeur de l'hystérésis pour la série $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2$ (Anion = Cl^- , NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^-) ne dépend pas de la position des températures de transition, ou alternativement, du rayon de l'anion. Ceci est en net contraste avec la série $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ où il fut trouvé que la largeur d'hystérésis augmentait avec la température de transition²⁶. De plus, les largeurs d'hystérésis ne semblent pas être modifiées par l'incorporation de molécules d'eau dans le réseau. Ce dernier point peut être illustré par les mesures optiques de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui présentent une largeur d'hystérésis de 10 K, centrée autour de 220 K et 255 K, respectivement. En outre, comme on le

verra au chapitre V, l'application de différentes pressions extérieures sur un dérivé analogue de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylesulfonate})_2$ a conduit à un déplacement de $T_{1/2}$ vers des températures plus élevées (de 100 K sans pression extérieure appliquée, à 270 K sous 8,9 kbar), sans modifier de façon significative la largeur de la boucle d'hystérésis, celle-ci restant à une valeur constante de 10 K²⁷.

Apparemment, l'application d'une pression extérieure ainsi que la pression électrostatique du réseau cristallin qui résulterait des interactions entre les groupes anioniques et les chaînes cationiques^{23,24} ont un effet comparable sur le comportement de TS. Toutes deux conduisent à des déplacements considérables des températures de transition sans pour autant avoir une influence significative sur la largeur de l'hystérésis.

Ainsi, pour les composés avec le ligand hyetrz, une boucle d'hystérésis thermique d'environ 10 K proche de la température ordinaire peut être attendue, à condition que la pression à l'intérieur du réseau cristallin atteigne une certaine valeur, qui peut être induite soit par des interactions anion-cation, soit par l'application d'une pression extérieure. Ces conditions s'avèrent être remplies pour le composé iodé non-hydraté, qui présente une boucle d'hystérésis thermique de 12 K, centrée dans le voisinage de la température ambiante (291 K). De plus, $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2$ fait partie des tous premiers matériaux moléculaires du Fe(II) à présenter une TS avec une boucle d'hystérésis proche de la température ambiante et un effet thermochromique associé^{13,16,19,20,28}.

IV.2. Composés $[\text{Fe}(4\text{-n'-hydroxyalkyl})\text{-}1,2,4\text{-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4, 5$)

Nous avons augmenté la longueur de la chaîne en position 4 du ligand triazole pour donner plus de degrés de liberté au groupe susceptible de former des liaisons hydrogène. Quelques exemples de la série de composés de formule $[\text{Fe}(4\text{-n'-hydroxyalkyl})\text{-}1,2,4\text{-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ où alkyl = propyl (hyptrz), butyl (hybtrz) et pentyl (hypetrz) et Anion = Cl^- , NO_3^- , Br^- , BF_4^- , ClO_4^- ont été préparés et étudiés dans un premier temps par mesures optiques.

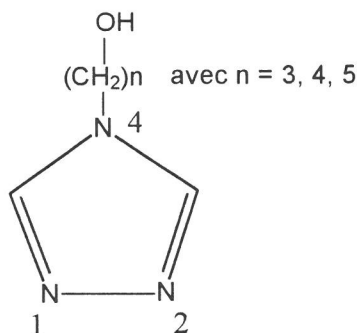


Schéma IV.2 : 4-n'-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole.

IV.2.1. Résultats

Les mesures optiques ont été réalisées dans des conditions identiques à celles décrites précédemment. Les composés dans l'état BS à la température ambiante ont été chauffés jusqu'à 400 K puis ont subi plusieurs cycles thermiques entre 77 et 400 K. Les composés dans l'état HS à la température ambiante ont été refroidis jusqu'à 77 K puis ont suivi plusieurs cycles thermiques dans l'intervalle 77-300 K. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Chaîne alkyl	Anion	ES	$T_{1/2}^{\uparrow\uparrow}$	$T_{1/2}^{\uparrow}$	$T_{1/2}^{\downarrow}$	ΔT
propyl	Cl ⁻	BS	334	323	313	10
propyl	NO ₃ ⁻	BS	341	323	308	15
propyl	Br ⁻	BS	333	313	303	10
propyl	BF ₄ ⁻	HS	-	216	202	14
propyl	ClO ₄ ⁻	HS	-	213	203	10
butyl	BF ₄ ⁻	HS	-	221	210	11
butyl	ClO ₄ ⁻	HS	-	194	180	14
pentyl	Cl ⁻	BS	355	333	324	9
pentyl	Br ⁻	BS	329	265	255	10

^{††}: température de transition obtenue lors de la déshydratation jusqu'à 400 K pour les composés dans l'état BS à la température ambiante.

Tableau IV.3 : Températures de transition (K) déduites des mesures optiques et état de spin à la température ambiante (ES) pour la série [Fe(4-n'-hydroxyalkyl)-1,2,4-triazole]₃(Anion)₂•xH₂O.

Tous les composés préparés avec les anions chlorure, nitrate et bromure sont dans l'état BS à la température ambiante. Tous présentent une transition induite par le départ des molécules d'eau insérées dans le réseau cristallin. La gamme de températures de transition coïncide avec celle qui a été trouvée pour les composés avec le ligand hyetrz. Nous pouvons remarquer de nouveau une absence de corrélation entre la température de transition lors de la perte d'eau et la taille de l'anion incorporé. Après ce premier chauffage, les composés présentent une hystérésis stable et reproductible au cours de plusieurs cycles thermiques. Ce dernier type d'hystérésis est également retrouvé pour les composés à TS incluant les anions tétrafluoroborate et perchlorate qui se trouvent dans l'état HS à la température ambiante. Sur la figure IV.7, nous avons reporté l'évolution des températures de transition des composés [Fe(hyptrz)₃](Anion)₂•xH₂O avec Anion = Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻ en fonction du rayon des anions considérés.

Lorsque le rayon de l'anion diminue, les températures de transition ont tendance à augmenter. La largeur de l'hystérésis thermique est en revanche peu modifiée et reste égale à 12 ± 3 K indépendamment de l'anion incorporé.

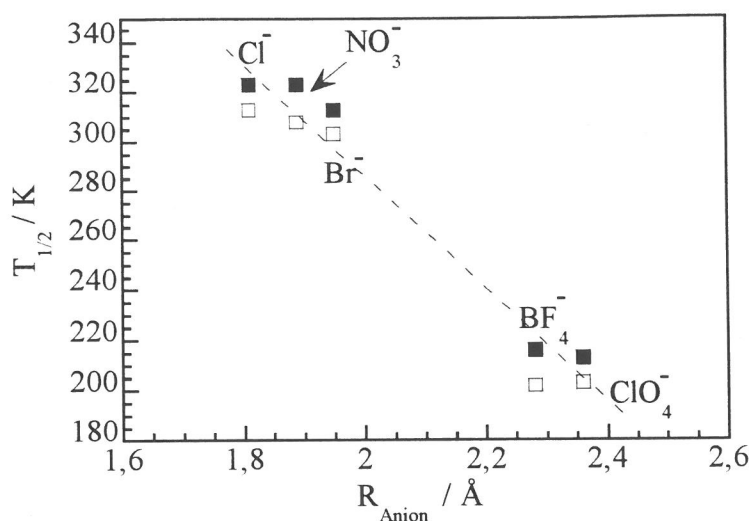


Figure IV.7 : Températures de transition pour les composés de formule $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en mode de chauffage (■) et en mode de refroidissement (□) en fonction du rayon de l'anion. (La ligne en pointillé sert de guide pour les yeux).

IV.2.2. Discussion et conclusions

Il a été montré que la variation de la taille des anions de type sphérique ne modifiait pas de façon significative la largeur de l'hystérésis thermique des matériaux. Elle conserve une valeur constante autour de 10 K. L'utilisation de ligands avec une longue chaîne alkyl par simple effet stérique devrait avoir une influence sur la largeur d'hystérésis des matériaux synthétisés. C'est ce qui a été observé, par exemple, pour les composés de la série $[\text{Fe}(4\text{-alkyl-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Anion} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$. La largeur de l'hystérésis diminue au fur et à mesure que l'on augmente la longueur de la chaîne alkyl²⁹. Elle peut même disparaître, par exemple pour le composé $[\text{Fe}(\text{hetrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{hetrz} = 4\text{-hexyl-1,2,4-triazole}$ ²⁹. Ceci a été attribué à un éloignement des chaînes de Fe(II) qui conduirait à un abaissement de la coopérativité entre les chaînes polymériques³⁰ et donc à la diminution, voire à la suppression de l'hystérésis²⁹. Pour revenir aux composés de la présente étude, deux hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer le fait que la largeur d'hystérésis ne varie pas, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyl utilisée. Soit l'absence de coopérativité entre les chaînes, la coopérativité intervenant uniquement le long de la chaîne. Soit l'interaction interchaîne n'est pas affectée par la longueur de la chaîne du substituant ce qui pourrait être le cas si le groupe hydroxyalkyl ne s'oriente pas perpendiculairement à la chaîne, mais s'aligne le long de celle-ci, comme observé dans les structures des composés $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Anion} = \text{ClO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ que nous avons décrites au chapitre III².

Les températures de transition pour cette série de composés de formule $[\text{Fe}(4\text{-n'-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s'échelonnent entre 180 et 333 K, ce qui correspond environ à la gamme trouvée pour les chaînes apparentées avec le ligand 4-amino-1,2,4-

triazole, de 188-348 K. Ceci sous-entendrait que les groupements hydroxyéthyl et amino ont un effet semblable en ce qui concerne la gamme de température des transitions.

Notons également que la relation entre $T_{1/2}$ et la taille de l'anion est retrouvée pour les composés formés avec le ligand hyptrz. Cette relation ayant déjà été observée pour les composés comprenant les ligands 4-amino-1,2,4-triazole²³, 4-alkyl-1,2,4-triazole²⁹ et hyetrz³¹. Elle pourrait donc s'avérer valable pour tous les matériaux polymériques à TS Fe(II)-triazole. Dans cette lignée, il est intéressant de remarquer qu'excepté les matériaux $[\text{Fe}(\text{hypetrz})_3]\text{Br}_2$ et $[\text{Fe}(\text{btrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁹, tous les composés de la série $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec Anion = Br^- , NO_3^- , Cl^- présentent une transition proche de la température ambiante^{21,26,29,31-33}.

L'utilisation d'anions sphériques de petite taille est donc conseillée pour préparer de nouveaux matériaux moléculaires à TS de cette famille possédant une boucle d'hystérésis proche de la température ambiante afin de les utiliser pour une éventuelle application en électronique moléculaire^{32,34-37}.

RÉFÉRENCES

- (1) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.
- (2) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. C. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357.
- (3) P. Gütllich, *Structure and Bonding (Berlin)* **1981**, 44, 83.
- (4) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- (5) G. A. Renovitch, W. A. Jr, Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6377.
- (6) M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gütllich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197.
- (7) K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1645.
- (8) H. Sugiyarto, D. C. Graig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1269.
- (9) K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 869.
- (10) K. H. Childs, D. C. Craig, A. D. Rae, K. A. Ross, M. L. Scudder, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 891.
- (11) K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 505.
- (12) G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J. P. Tuchagues dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335.
- (13) P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2069.
- (14) K. Nakamoto, 4^e éd., Wiley : New York, 1986.
- (15) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1996**, 354, 359.
- (16) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, *New J. Chem.* **1996**, 20, 503.
- (17) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 857.
- (18) M. F. Rudolf, Communication privée **1998**.
- (19) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME95* **1996**, 50, 11.
- (20) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, G. Wojcieszczyk, M. F. Rudolf, *soumis à Adv. Mater.*
- (21) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 654.
- (22) K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 263.
- (23) V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* **1995**, 36, 104.
- (24) N. V. Bausk, S. B. Érenburg, L. G. Lavrenova, L. N. Mazalov, *J. Struct. Chem.* **1995**, 36, 925.

- (25a) S. B. Érenburg, N. V. Bausk, V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, 157/158, 595.
- (25b) S. B. Érenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, V. A. Varnek, L. N. Mazalov, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 571.
- (25c) N. V. Bausk, S. B. Érenburg, L. N. Mazalov, L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, *J. Struct. Chem.* **1994**, 35, 509.
- (26) V. Ksenofontov, D. Fuélber, M. Kaul, P. Gütllich, O. Kahn, Second Spin-Crossover Family Meeting, 27-28 Octobre **1995**, Gif sur Yvette.
- (27) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2426
- (28) J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay C., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9810.
- (29) J. J. A. Kolnaar, Thèse de l'Université de Leiden **1998**.
- (30) F. Armand, C. Badoux, P. Bonville, A. Ruaudel-Textier, O. Kahn, *Langmuir* **1995**, 11, 3467.
- (31) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1998**, IIc, 523.
- (32) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.
- (33) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1986**, 12, 207.
- (34) O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, dans *Molecule-Based Magnetic Materials, Symp. Ser.* **1996**, 644, 298.
- (35) J. Zarembowitch, O. Kahn, *New J. Chem.* **1991**, 15, 181.
- (36) C. Jay, F. Grolière, O. Kahn, J. Kröber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 255.
- (37) O. Kahn, C. Martinez-Jay, *Science* **1998**, 279, 44.

CHAPITRE V

Influence de la température, de la pression, et des molécules de solvant sur les propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'incorporation d'anions sphérique dans le système $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ n'a pas conduit à une augmentation significative de la largeur de l'hystérésis thermique qui est restée autour de 10 K. C'est pourquoi, afin d'augmenter la coopérativité, nous avons introduit un autre type d'anions, les phénylsulfonate qui ont la particularité d'être aromatiques, de géométrie plane et qui permettent de délocaliser la charge négative par effet des substituants. Le comportement de TS des composés comprenant ces anions sera étudié au chapitre VI. Le présent chapitre est consacré au dérivé formé avec l'anion 3-nitrophénylsulfonate.

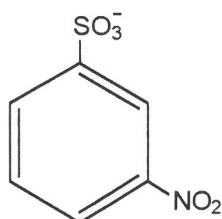


Schéma V.1 :
Anion 3-nitrophénylsulfonate.

Ce composé de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulphonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (abrégié **1•3H₂O**) présente un comportement de transition de spin inhabituel qui a été suivi par de nombreuses techniques. En particulier, l'influence de la température, de la pression et des molécules de solvant a été analysée.

V.1. Etudes physiques

Mesures optiques

Ce composé présente un thermochromisme allant du rose au blanc. Il a donc été étudié par le dispositif optique qui permet de suivre le changement de réflectivité à 520 nm, caractéristique du passage BS \rightarrow HS. Les résultats sont présentés sur la figure V.1.

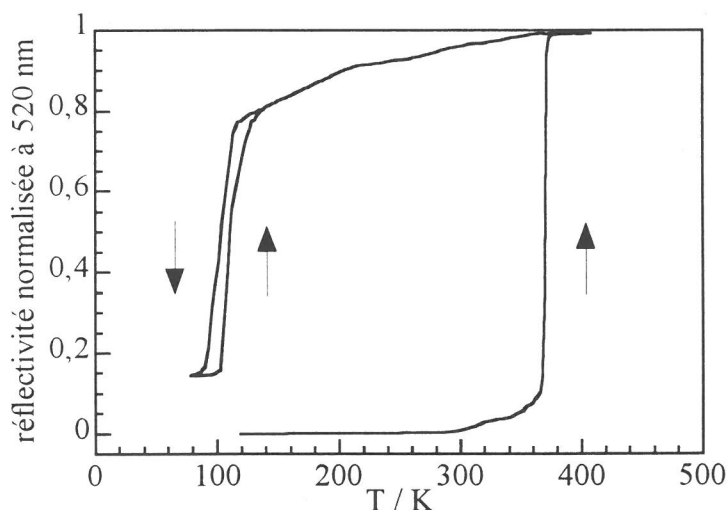


Figure V.1 : Courbe de détection optique de l'état de spin en fonction de la température pour **1•3H₂O - 1**.

A la température ambiante, le matériau de couleur rose est dans son état BS. Lorsqu'on chauffe ce composé à une vitesse de 1 K min^{-1} , une transition exceptionnellement abrupte intervient dans l'intervalle de quelques degrés à 370 K. On maintient le chauffage jusqu'à 400 K. Lorsqu'on refroidit l'échantillon, le matériau reste blanc et dans l'état HS jusqu'à 100 K, où une transition HS \rightarrow BS est observée. Un deuxième chauffage à partir de 90 K révèle une transition BS \rightarrow HS vers 110 K. Il a été vérifié que cette hystérésis thermique de 10 K est conservée au cours de plusieurs cycles thermiques consécutifs.

La température de la transition lors du premier chauffage dépend en fait de la vitesse de chauffage. Le ralentissement de cette vitesse provoque un déplacement de la transition vers de plus basses températures. Par exemple, la transition a été observée à 332 K lorsque la vitesse de chauffage a été fixée à $0,5 \text{ K min}^{-1}$ (voir figure V.2).

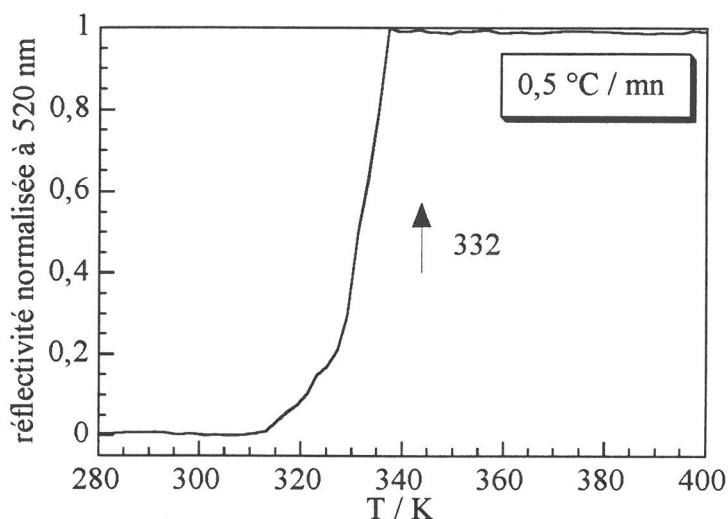


Figure V.2 : Etude optique de $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 1$ à une vitesse de $0,5 \text{ K min}^{-1}$ dans l'intervalle 280 - 400 K.

Une autre expérience qui apporte plus d'informations sur la transition se produisant à haute température est la suivante : le composé est d'abord chauffé jusqu'à 320 K à une vitesse de 1 K min^{-1} , puis la température est maintenue à cette valeur pendant que l'évolution de la fraction molaire HS en fonction du temps est enregistrée. Les résultats sont présentés sur la figure V.3.

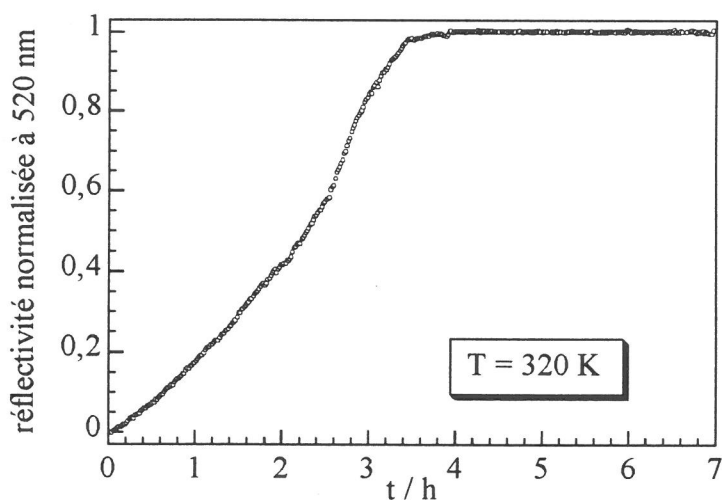


Figure V. 3 : Fraction molaire HS à 320 K en fonction du temps pour $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 1$.

Le passage BS \rightarrow HS se produit très progressivement et, il est complet après 4 heures. Cette expérience indique qu'à 320 K, la transformation BS \rightarrow HS accompagne certainement la perte des trois molécules d'eau. La transition extrêmement abrupte observée à 370 K (figure V.1) est donc due à un effet cinétique comme cela a déjà été montré pour d'autres composés¹. Il est probable que la vitesse à laquelle se produit la transition de spin soit déterminée par la vitesse de départ des molécules d'eau.

Mesures magnétiques

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire a été mesurée dans la gamme 293-400 K pour les composés **1**·3H₂O - **1** et sur l'intervalle 4,2 - 293 K pour le composé déshydraté **1**. Les données au-delà de la température ambiante coïncident avec celles obtenues par la méthode optique portée sur la figure V.1, sauf que la température de transition est observée maintenant autour de 350 K au lieu de 370 K. Cette différence de température de transition est due au fait que les modes de chauffage ne sont pas identiques pour les deux expériences. Pour les mesures optiques, la température augmente de façon monotone à la vitesse de 1 K min⁻¹ alors que pour les mesures magnétiques, la susceptibilité est mesurée tous les 2 K, et avant d'atteindre l'équilibre thermique, la température oscille autour d'une valeur fixe pendant quelques minutes de sorte que l'échantillon est chauffé plus longtemps et à des températures supérieures à celles programmées. Rappelons que la transition a pu être observée optiquement à 332 K lorsque la vitesse de chauffage a été fixée à 0,5 K min⁻¹. La température de transition mesurée dépend donc fortement des conditions expérimentales. Les données magnétiques pour **1** en dessous de la température ambiante sont représentées à la figure V.4 sous la forme du produit $\chi_M T$ en fonction de la température.

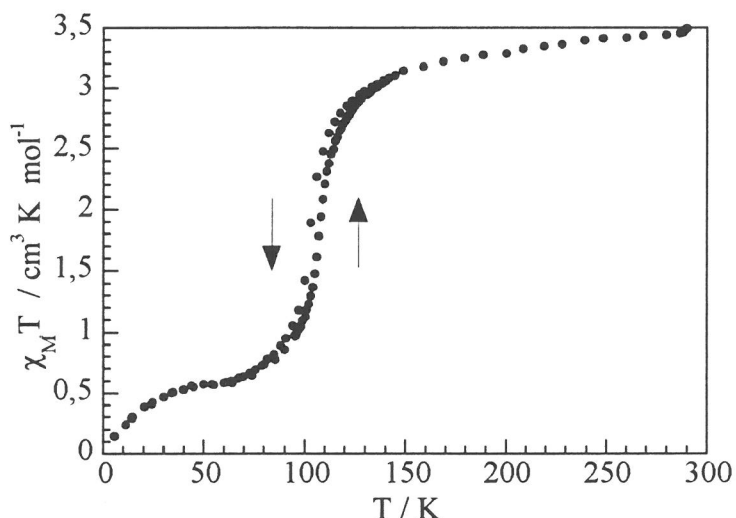


Figure V.4 : Graphe de $\chi_M T = f(T)$ en modes de refroidissement et de chauffage pour le composé **1** dans le domaine de température 4,2 - 300 K.

Ces données magnétiques sont globalement en accord avec les mesures optiques mais dans le même temps apportent plus d'informations. A la température ambiante, $\chi_M T$ est égal à 3,45 cm³ K mol⁻¹. Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ diminue très lentement jusqu'à 140 K, pour atteindre une valeur de 3,05 cm³ K mol⁻¹, puis diminue très rapidement

dans le domaine de température 140 - 60 K. En dessous de 60 K, $\chi_M T$ reste constant à 0,55 cm³ K mol⁻¹, et chute finalement en dessous de 40 K. Au fur et à mesure que l'on augmente la température, un comportement identique est observé avec une hystérésis thermique de 10 K autour de 105 K.

La valeur de $\chi_M T$ à la température ambiante correspond à la valeur attendue pour un composé HS. La diminution très lente de $\chi_M T$ qui commence juste en dessous de la température ambiante pourrait avoir deux origines. Elle pourrait indiquer une transition HS \rightarrow BS très graduelle immédiatement en dessous de 293 K, ou bien une interaction antiferromagnétique intrachaîne entre les ions Fe(II) HS. Dans tous les cas, les transformations HS \leftrightarrow BS sont beaucoup plus abruptes dans le domaine de température 60 - 140 K et les températures de transition observées sont $T_{1/2}\uparrow = 110$ K et $T_{1/2}\downarrow = 100$ K. La transition HS \rightarrow BS n'est pas complète à basse température ; environ 20% d'ions Fe(II) restent HS autour de 50 K. La chute de $\chi_M T$ en dessous de cette température est probablement due à la levée de dégénérescence en champ nul des ions Fe(II) HS, et au peuplement préférentiel de Boltzmann des plus bas niveaux lorsqu'on diminue la température.

Les propriétés magnétiques du composé **1** ont également été étudiées sous pression jusqu'à ~ 9 kbar. Les résultats sont présentés sur la figure V.5.

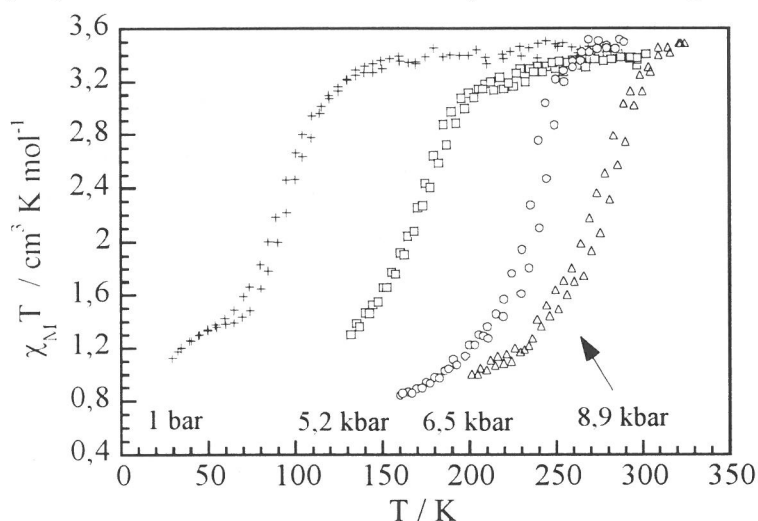


Figure V.5 : Graphe de $\chi_M T = f(T)$ pour le composé **1** dans la gamme de température 20 - 300 K, sous différentes pressions entre 1 bar et 8,9 kbar.

Si l'on compare la courbe obtenue à pression ambiante de la figure V.5 avec celle de la figure V.4, on peut remarquer que les valeurs de $\chi_M T$ obtenues à basse température sont un peu plus élevées dans la figure V.5. Ceci est dû au fait qu'il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs précises de $\chi_M T$ lors des mesures sous pression. En réalité, ces expériences ont été réalisées sur de très faibles quantités de matériau, et la masse utilisée n'a pas pu être déterminée. Par ailleurs, pour des raisons techniques, les données brutes ont été fortement influencées par la cellule de pression. Néanmoins, ces deux sources d'erreur ne perturbent pas l'essence de ces résultats. Au fur et à mesure que la pression augmente, on observe un déplacement des courbes $\chi_M T = f(T)$ vers les hautes températures. Cependant, l'allure de celles-ci reste essentiellement la même comme on peut le voir sur la figure V.5. En particulier, la largeur de la boucle d'hystérésis thermique de 10 K n'est pas modifiée quelle que soit la pression extérieure appliquée. Le centre de la boucle d'hystérésis a été observé à 170 K sous 5,2 kbar, à 235 K sous 6,5 kbar, et à 275 K sous 8,9 kbar.

Mesures thermogravimétriques et calorimétriques

Nous avons réalisé une mesure d'analyse thermogravimétrique (ATG) ainsi qu'une expérience de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur le composé $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en essayant de se placer dans des conditions expérimentales les plus proches possibles de la première mesure optique. En l'occurrence, les mesures ont été effectuées à l'air et à une vitesse de 1 K min^{-1} en mode de chauffage, comme en mode refroidissement. Les résultats sont présentés sur les figures V.6 et V.7. Lorsque l'on réchauffe le matériau, on observe une perte de masse continue qui commence dès la température ambiante (figure V.6). Elle est particulièrement rapide dans l'intervalle de température 325-340 K, puis se poursuit alors de façon plus douce. A 370 K, la perte de masse correspond à celle de trois molécules d'eau par unité formulaire. Lorsqu'on refroidit le matériau, on n'observe pas de reprise de poids, ce qui confirme que le composé ne se réhydrate pas dans ces conditions expérimentales.

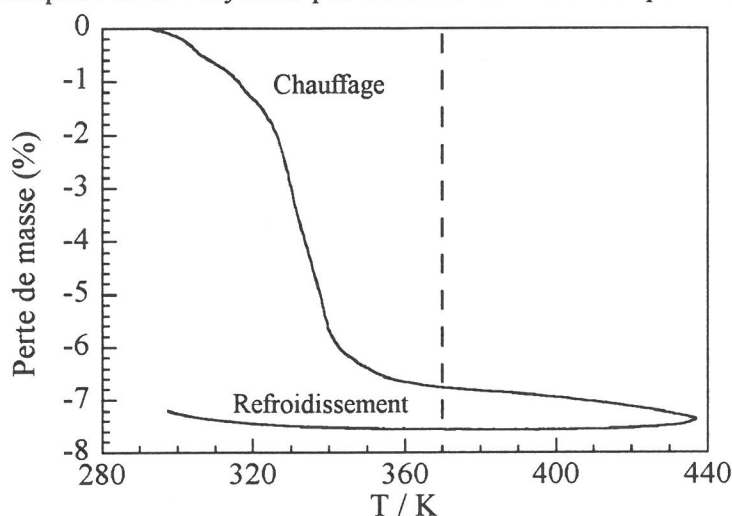


Figure V.6 : Pourcentage de perte de masse en fonction de la température pour $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En ce qui concerne la DSC (figure V.7), on observe un large pic endothermique sur l'intervalle 320-355 K, ainsi qu'un deuxième pic endothermique beaucoup plus faible autour de 370 K. Le changement total d'enthalpie a été trouvé égal à $156,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, alors que le changement total d'entropie a été évalué à $400 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Les contributions d'enthalpie et d'entropie associées au petit pic de capacité calorifique autour de 370 K ont été estimées à $1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $2,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivement. Ces dernières valeurs sont très faibles par rapport à ce que l'on attend pour une TS du $\text{Fe(II) BS} \rightarrow \text{HS}$ de sorte que la plupart des changements d'enthalpie et d'entropie provenant de la TS doivent avoir lieu avant 360 K. Les valeurs de $\Delta H = 156,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta S = 400 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ peuvent être attribuées au départ des trois molécules d'eau et à la transition $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$. En fait, ce changement d'entropie comprend probablement trois contributions provenant de la perte des trois molécules d'eau, de la TS et d'un réarrangement structural. Le changement d'entropie associé au processus de déshydratation a pu être estimé à $\sim 100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à l'aide de données d'entropies standard de composés hydratés². Rappelons que le changement d'entropie dû au changement d'état de spin, provenant de la partie magnétique vaut $\Delta S_{\text{el}} = R \ln[(2S+1)_{\text{HS}}/(2S+1)_{\text{BS}}] = 13,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ alors que la majeure partie provenant des vibrations intra- et intermoléculaires est typiquement

de $50 - 90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour les composés mononucléaires à TS³. Pour le composé polymérique $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ présentant une TS très coopérative avec $T_{1/2}^{\uparrow} = 375 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\downarrow} = 335 \text{ K}$, il a été trouvé cependant un changement total d'entropie de $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ⁴. Par conséquent, une limite supérieure de $\sim 80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour la contribution du changement d'état de spin semble être raisonnable. Reste donc finalement $\sim 220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour le processus $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{BS}) \rightarrow 1 (\text{HS})$. Cette contribution est probablement due à un réarrangement structural, très certainement un changement de phase structural du premier ordre.

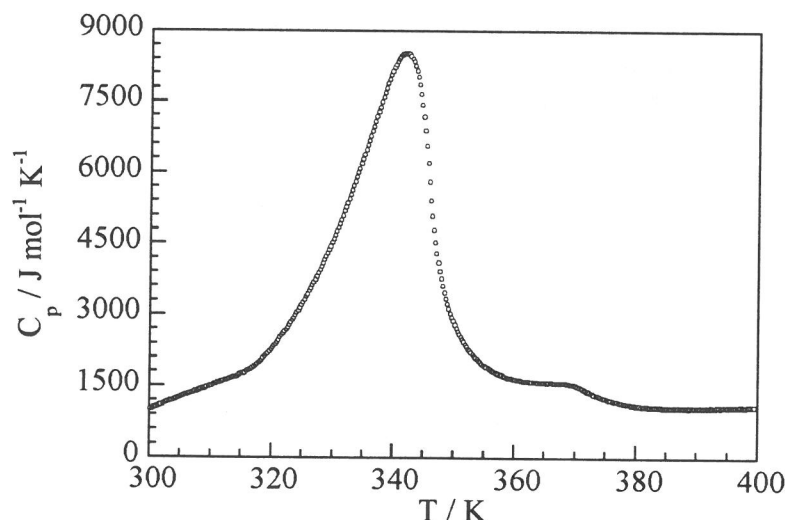


Figure V. 7 : Courbe DSC pour $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ au-dessus de la température ambiante.

Le composé **1** a également été étudié par la technique DSC. Le résultat des mesures réalisées en mode de chauffage à la vitesse de 1 K min^{-1} de 105 à 140 K présenté à la figure V.8 révèle un pic endothermique relativement faible autour de 110 K. Ce pic correspond à la TS du composé **1** détectée par mesures optiques et magnétiques. Malheureusement, il n'a pas été possible de déduire de cette courbe les variations d'enthalpie et d'entropie associées à cette transition. En effet, la capacité calorifique n'a pu être mesurée en dessous de 105 K avec notre appareillage.

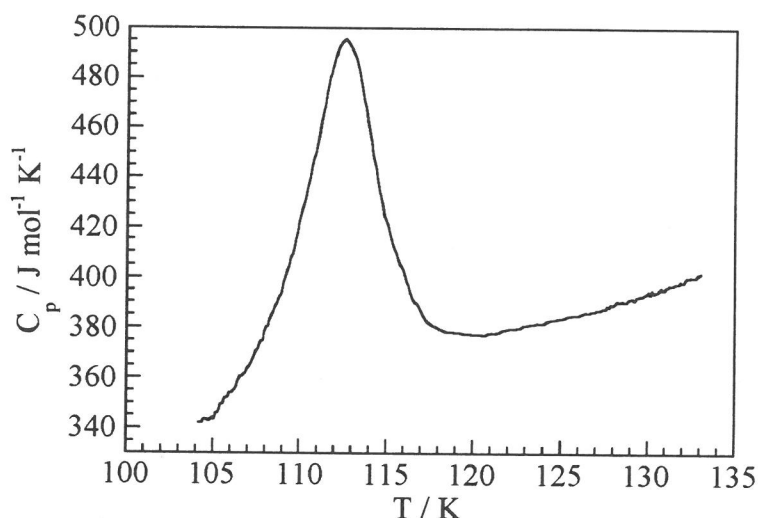


Figure V. 8 : Courbe DSC pour **1** en dessous de la température ambiante.

Diffractogrammes de rayons X sur poudres

Les diffractogrammes de rayons X sur poudres de $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans l'état BS et de **1** dans l'état HS ont été enregistrés à température ambiante. Le premier composé est assez bien cristallisé alors que le dernier l'est moins, mais n'a cependant pas un caractère amorphe. La transformation très progressive $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BS) \rightarrow **1** (HS) à 320 K, détectée optiquement (voir figure V.3) a été confirmée par diffraction des rayons X. La figure V.9 montre les diffractogrammes de rayons X sur poudre à 293 K [$1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BS)], à 320 K après 2 heures [mélange de $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BS) et **1** (HS)], et après 23 heures [**1** pur (HS)]. Il a été vérifié que le diffractogramme enregistré après 23 heures à 320 K est identique à celui du composé **1** (HS) obtenu après chauffage à 400 K.

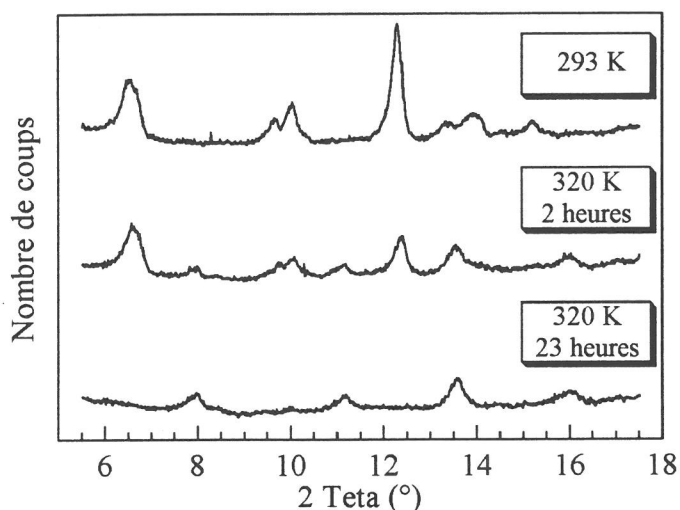


Figure V.9 : Diffractogrammes de rayons X pour $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - **1** à 293 K [$1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BS)], à 320 K après 2 heures [mélange de $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BS) et **1** (HS)], et après 23 heures [**1** pur (HS)].

L'analyse de ces spectres ne permet pas de conclure à un changement de phase cristallographique car la composition chimique du matériau change lors de la transition.

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre de **1** ont également été enregistrés en dessous de la température ambiante. Sur la figure V.10, nous avons représenté le spectre de **1** dans l'état HS à 293 K afin de le comparer au spectre de **1** à 80 K où environ 75 % des sites de Fe(II) sont dans l'état BS. La similarité de ces spectres suggère que la transition qui se produit autour de 100 K doit avoir lieu sans changement de groupe d'espace. Ceci n'est cependant pas une absolue certitude dès lors que les pics qui semblent avoir disparu pourraient être en fait masqués, par exemple par le fond continu.

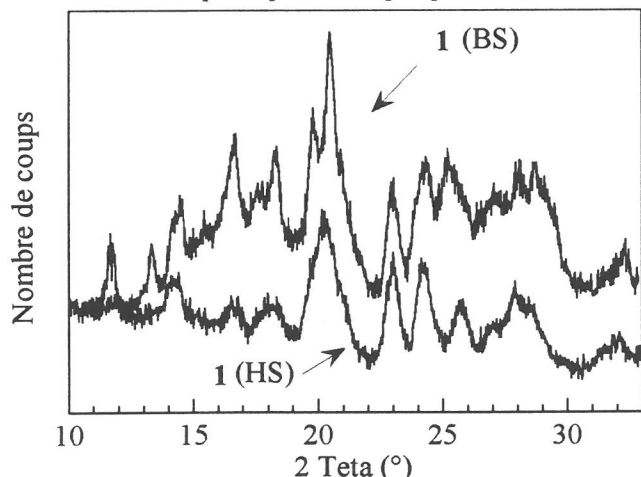


Figure V.10 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X sur poudre de **1** (HS) à 293 K et de **1** (BS) à 80 K.

Spectres Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe qui permet de suivre de façon élégante et précise l'évolution de chacune des espèces magnétiques lors de la TS en fonction de la température a également été utilisée pour l'étude de ce composé.⁵ Les spectres Mössbauer de **1**• $3\text{H}_2\text{O}$ ont été enregistrés à température ambiante ainsi qu'à basse température jusqu'à 4,2 K.

A la température ambiante, le spectre est caractérisé principalement par un doublet central avec un déplacement isomérique (δ) de 0,426(1) mm s⁻¹ et un éclatement quadrupolaire (ΔE_Q) de 0,208(1) mm s⁻¹ ce qui nous permet d'identifier des sites Fe^{II}N₆ BS. Cependant un autre doublet avec un éclatement quadrupolaire plus important (2,54(4) mm s⁻¹) et un déplacement isomérique de 1,13(4) mm s⁻¹ est présent, qui peut être attribué à des sites de Fe(II) HS (~ 8 %). Notons qu'une valeur identique de sites HS avait également été détectée pour le composé BS à température ambiante [Fe(NH₂trz)₃](2-naphtalènesulfonate)₂•2H₂O⁶.

La température a été ensuite augmentée jusqu'à 320 K, puis des spectres ont été enregistrés chaque heure à cette température. Quelques spectres sont représentés sur la figure V.11, et des valeurs détaillées des paramètres Mössbauer déduits des procédures d'affinement par moindres carrés sont données dans le tableau V.1.

t / h	δ (BS)	ΔE_Q (BS)	δ (HS)	ΔE_Q (HS)	A _{HS} (%)
1	0,420(6)	0,196(6)	1,05(8)	2,50(8)	26,22
5	0,414(7)	0,188(7)	1,04(2)	2,48(2)	26,39
6	0,410(6)	0,190(6)	1,04(1)	2,48(1)	28,89
7	0,408(6)	0,189(6)	1,04(1)	2,47(1)	31,20
8	0,408(5)	0,189(5)	1,04(1)	2,49(1)	33,75
9	0,40(1)	0,19(1)	1,01(2)	2,50(2)	44,42
13	0,39(2)	0,19(2)	1,02(1)	2,50(1)	61,94
15	0,40(4)	0,17(4)	1,02(1)	2,49(1)	63,92
24	0,37(1)	0,21(1)	1,032(5)	2,490(5)	79,84
28	0,35(8)	0,13(8)	1,032(7)	2,492(7)	85,71

A_{HS} = aire relative des doublets HS. Les écarts statistiques standard sont donnés entre parenthèses.

Tableau V.1 : Evolution des paramètres Mössbauer (mm s⁻¹) en fonction du temps à 320 K pour les composés **1**• $3\text{H}_2\text{O}$ - **1**.

On observe clairement la diminution de l'intensité du doublet BS central qui laisse place, peu à peu, à un doublet HS d'éclatement quadrupolaire beaucoup plus large. Le matériau de départ **1**• $3\text{H}_2\text{O}$ dans l'état BS se transforme donc progressivement à 320 K en matériau déshydraté **1** dans l'état HS (figure V.11).

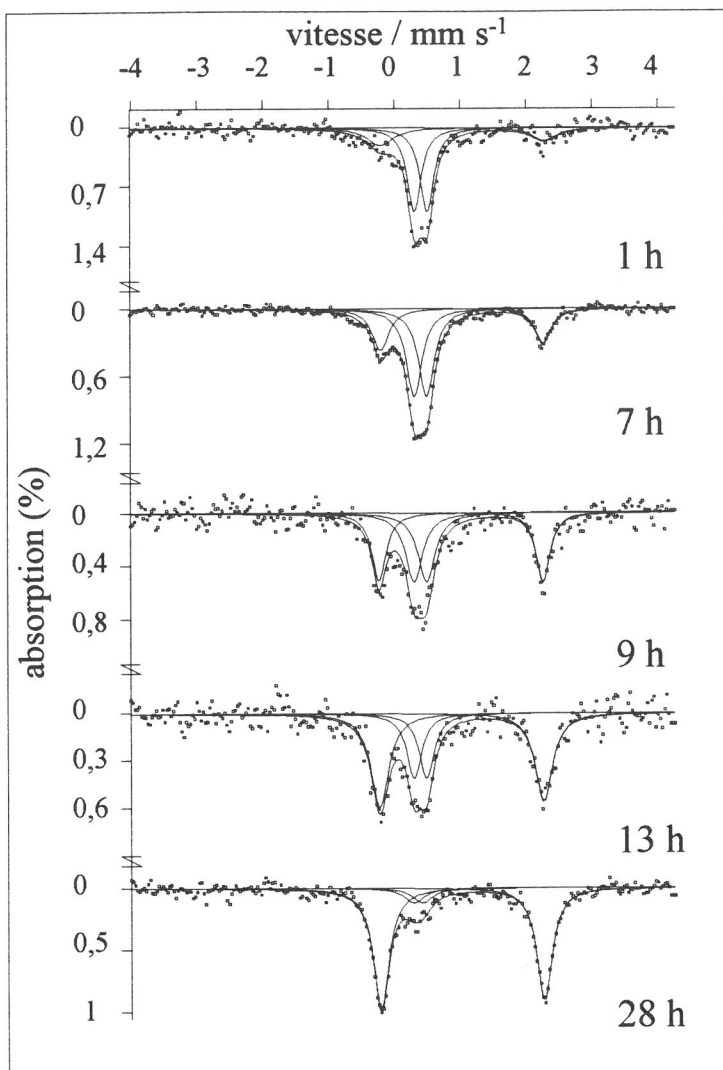


Figure V.11 : Spectres Mössbauer pour les composés $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - **1** à 320 K, en fonction du temps.

Le composé **1** a également été étudié par spectroscopie Mössbauer en dessous de la température ambiante jusqu'à 4,2 K. Quelques spectres sont présentés sur la figure V.12 et les valeurs des paramètres Mössbauer sont données dans le tableau V.2.

A la température ambiante, le spectre révèle principalement un doublet HS avec $\delta(\text{HS}) = 1,05(1) \text{ mm s}^{-1}$ et $\Delta E_Q(\text{HS}) = 2,61(1) \text{ mm s}^{-1}$, mais un doublet BS en faible proportion ($\sim 8\%$) est également observé. L'intensité relative de ce doublet BS augmente graduellement lorsque la température diminue jusqu'à 130 K, puis beaucoup plus rapidement autour de 100 K. A 40 K, la fraction molaire de sites HS est d'environ 20%. Il a été vérifié que la courbe de TS déduite de cette étude Mössbauer coïncide avec celle obtenue lors des mesures magnétiques (figure V.4).

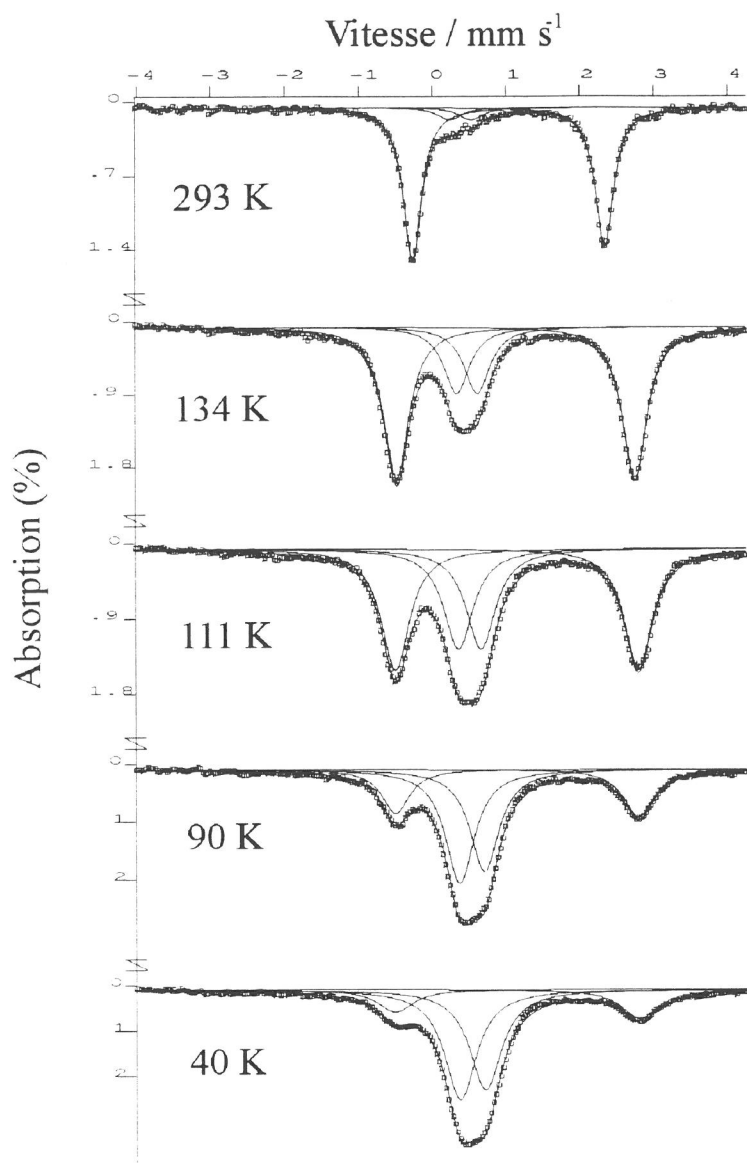


Figure V.12 : Spectres Mössbauer pour le composé **1** en fonction de la température en dessous de la température ambiante.

Tableau V.2 : Paramètres Mössbauer (mm s^{-1}) pour le composé **1**.

T / K	δ (BS)	ΔE_Q (BS)	$\Gamma/2$ (BS)	δ (HS)	ΔE_Q (HS)	$\Gamma/2$ (HS)	A_{HS} (%)
293	0,40(3)	0,29(3)	0,40(5)	1,05(1)	2,61(1)	0,297(4)	89,7
250	0,42(3)	0,29(3)	0,42(5)	1,07(1)	2,80(1)	0,300(4)	87,2
200	0,44(3)	0,28(3)	0,44(5)	1,09(1)	2,92(1)	0,350(4)	85,1
160	0,46(1)	0,25(1)	0,46(1)	1,127(3)	3,175(3)	0,418(5)	82,0
130	0,48(1)	0,278(9)	0,42(1)	1,140(3)	3,246(3)	0,407(6)	77,2
121	0,498(3)	0,281(8)	0,47(1)	1,146(3)	3,270(3)	0,434(6)	70,8
111	0,509(6)	0,306(4)	0,48(1)	1,152(4)	3,311(4)	0,464(8)	53,6
107	0,517(6)	0,324(6)	0,520(9)	1,148(7)	3,310(7)	0,53(1)	43,6
98	0,532(5)	0,333(5)	0,431(6)	1,148(6)	3,306(6)	0,40(1)	35,4
90	0,537(6)	0,335(5)	0,479(6)	1,150(8)	3,312(8)	0,83(1)	29,8
80	0,521(6)	0,347(6)	0,559(6)	1,163(1)	4,33(1)	0,61(2)	26,0
40	0,540(8)	0,343(6)	0,530(6)	1,15(1)	3,33(1)	0,60(3)	21,8

$\Gamma/2$ = largeur à mi-hauteur. Les écarts statistiques standard sont donnés entre parenthèses.

V.2. Influence des molécules de solvant

La présence des trois molécules d'eau non-coordinées joue un rôle crucial dans la stabilisation de l'état BS. Analysons le rôle des molécules de solvant qui est schématisé sur la figure V.15.

La synthèse de $1 \cdot 3H_2O$ est menée dans le méthanol et conduit dans un premier temps à un composé blanc de formule $1 \cdot xCH_3OH$, qui vire au rose lorsqu'il est laissé à l'atmosphère ambiante, en conséquence du remplacement des molécules de méthanol par trois molécules d'eau comme l'atteste l'analyse chimique du matériau. Si le composé blanc obtenu dans le méthanol est maintenu dans une enceinte close en présence de vapeurs de méthanol, il reste stable. La dépendance en température du produit $\chi_M T$ qui a été mesurée en mode de chauffage et de refroidissement a révélé une TS assez abrupte avec $T_{1/2}^{\uparrow} = 180$ K et $T_{1/2}^{\downarrow} = 170$ K, comme cela est représenté à la figure V.13.

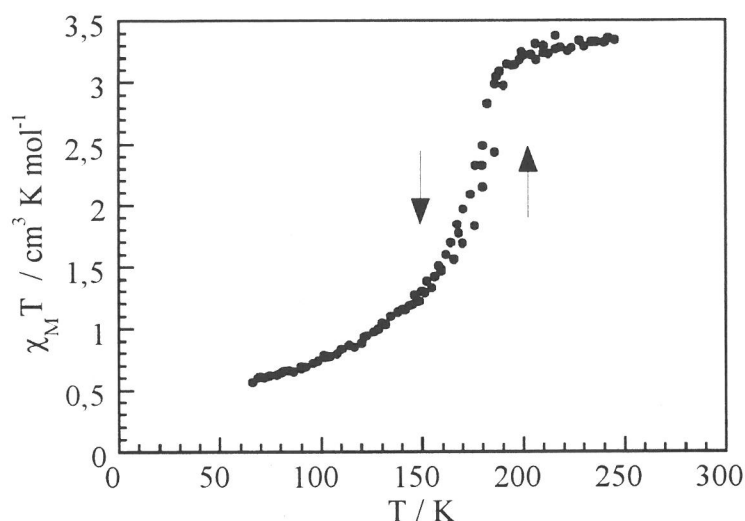


Figure V.13 : Graphe de $\chi_M T$ en fonction de la température pour $1 \cdot xCH_3OH$.

Si $1 \cdot xCH_3OH$ est soumis au vide à température ambiante, les molécules de solvant sont évacuées et un autre composé blanc noté $1'$ a été obtenu. Ce solide possède un caractère complètement amorphe, ce qui a été confirmé par diffraction des rayons X sur poudres, et révèle une TS très graduelle et incomplète couvrant la gamme de température 100 - 300 K, avec un $T_{1/2}$ autour de 200 K. De cette poudre amorphe, un composé présentant une transition abrupte peut être obtenu. En effet, si l'on expose celle-ci à de la vapeur d'eau, le réseau cristallin de $1 \cdot 3H_2O$ se développe, et les propriétés optiques et magnétiques et le diffractogramme de rayons X décrit précédemment pour ce composé sont retrouvés. Si le composé $1 \cdot 3H_2O$ est maintenant dispersé dans du méthanol, il devient blanc et le composé $1 \cdot xCH_3OH$ est formé, montrant ainsi la labilité des molécules d'eau qui sont déplacées par des molécules de méthanol en large excès.

La réaction de $[Fe(H_2O)_6](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2$ avec hyetrz peut également être conduite dans d'autres solvants. Par exemple, si l'on travaille dans le diméthylformamide

(DMF), un composé **1•DMF** est obtenu. Les propriétés magnétiques de **1•DMF** sont présentées sur la figure V.14.

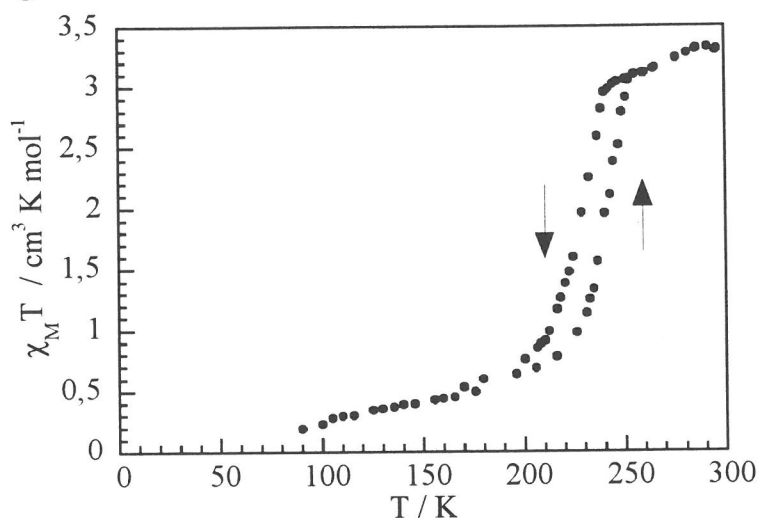


Figure V.14 : Graphe de $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de la température en mode de refroidissement et de chauffage pour le composé à **1•DMF**.

Des TS assez abruptes sont obtenues avec $T_{1/2}\uparrow = 240$ K et $T_{1/2}\downarrow = 229$ K. Si l'on remplace le DMF par du *N,N*-diméthylacétamide (DMA), l'on obtient un composé **1•DMA**, et la boucle d'hystérésis est déplacée vers de plus basses températures avec $T_{1/2}\uparrow = 155$ K et $T_{1/2}\downarrow = 140$ K. Les composés blancs **1•DMF** et **1•DMA** virent également au rose lorsqu'on les place à proximité d'une source d'eau mais cependant cette prise d'eau est beaucoup plus lente que pour **1•xCH₃OH**.

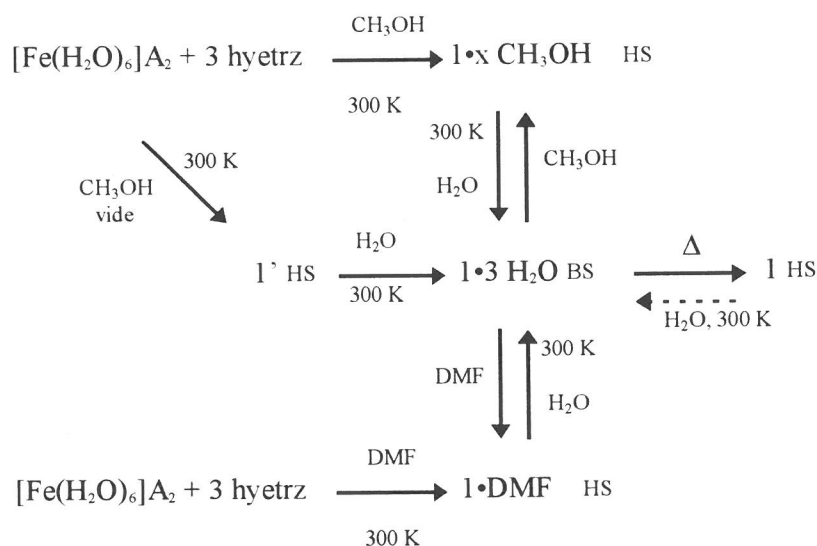


Figure V.15 : Echange des molécules de solvant non-coordinées, S, et influence sur l'état de spin des composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{A}_2\cdot\text{S}$.

V.3. Discussion

Il a été démontré que le composé étudié dans ce chapitre peut se présenter sous deux formes, l'une avec trois molécules d'eau non-coordinées (**1**•3H₂O), l'autre sans molécule d'eau de réseau (**1**). La forme hydratée peut être transformée graduellement en forme non-hydratée en chauffant lentement le matériau jusqu'à ~ 370 K. Ces deux formes présentent des comportements de TS totalement différents.

Le composé **1**•3H₂O est BS à température ambiante. Lorsqu'on le chauffe au-delà de la température ordinaire, ce matériau perd ses molécules d'eau de réseau et se transforme en composé HS. La TS observée, qui se produit au-delà de la température ambiante, est gouvernée par la perte des trois molécules d'eau non-coordinées. La vitesse de cette transition est déterminée par la vitesse de déshydratation, avec ou sans réorganisation du réseau qui suit le relâchement des molécules d'eau. L'influence des molécules de solvant non-coordinées du réseau sur le régime de TS avait déjà été étudiée, mais uniquement sur des composés mononucléaires⁷⁻¹¹. Ainsi, les matériaux **1**•S (S = DMF, DMA, xMeOH) sont les premiers composés appartenant à la série [Fe(Rtrz)₃]A₂•xH₂O à posséder des molécules de solvant non-coordinées autres que des molécules d'eau. Il a été trouvé que la formation de liaisons hydrogène ainsi que les effets de l'arrangement cristallin jouent un rôle important pour ces composés incorporant des molécules de solvant. Dans le cas présent, les facteurs cinétiques sont également à considérer.

A l'inverse des autres composés de la famille [Fe(Rtrz)₃]A₂•xH₂O, **1** ne réabsorbe pas facilement l'eau à la température ambiante. A l'air, il est stable pendant des mois. Par contre, si ce matériau est placé dans une enceinte fermée en présence d'une atmosphère saturée d'eau, il se réhydrate en une heure environ et le composé **1**•3H₂O est réobtenu ainsi que ses propriétés physiques. Ce processus de déshydratation-réhydratation permet donc de rendre réversible la large hystérésis apparente de 270 K (figure V.1). Ce phénomène pourrait permettre certaines applications sur lesquelles nous reviendrons dans la conclusion.

La TS du composé **1** est assez abrupte et se trouve accompagnée d'une hystérésis thermique d'environ 10 K autour de T_{1/2} = 100 K, bien qu'elle commence de façon très graduelle immédiatement après la température ambiante comme cela a été montré par spectroscopie Mössbauer. La conversion n'est pas complète à basse température ; à peu près 20 % de sites du Fe(II) restent dans l'état HS. On pourrait supposer que les chaînes sont assez courtes et que les ions Fe(II) situés aux extrémités de celles-ci sont entourés par trois ligands pontants hyetrz et par trois molécules d'eau terminales qui les maintiendraient HS sur tout le domaine de température^{7,12,13}. Cette idée peut cependant être écartée pour la raison suivante : le spectre Mössbauer de **1**•3H₂O à 80 K n'a révélé que 3 % de sites HS, et il est très improbable que le processus de déshydratation-réhydratation modifie la longueur des chaînes. La comparaison des spectres Mössbauer de **1**•3H₂O et **1** à 80 K est présentée à la figure V.16.

Il est plus probable que la transition incomplète HS → BS à basse température et le fait que la transition commence juste au-dessous de la température ambiante résulte d'une distribution de chaînes de longueurs différentes. Les courtes chaînes doivent probablement jouer un rôle particulier dans la mesure où celles-ci doivent être intégrées dans le réseau d'une

façon moins organisée que les longues chaînes, le départ d'eau étant censé détruire le réseau de liaisons hydrogène. Cette dernière hypothèse est confortée par le fait que les structures des chaînes de Cu(II) $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}^{14}$ ont révélé que les molécules d'eau non-coordinées étaient en interaction par liaison hydrogène avec les anions et les ligands. La coopérativité est de ce fait fortement réduite, ce qui stabilise l'état HS pour une fraction assez importante de sites du Fe(II). Dans $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, on peut imaginer qu'un réseau de liaisons hydrogène bien organisé intégrant toutes les chaînes, quelle que soit leur longueur, se développe, ce qui a pour effet de stabiliser tous les sites du Fe(II) dans l'état BS.

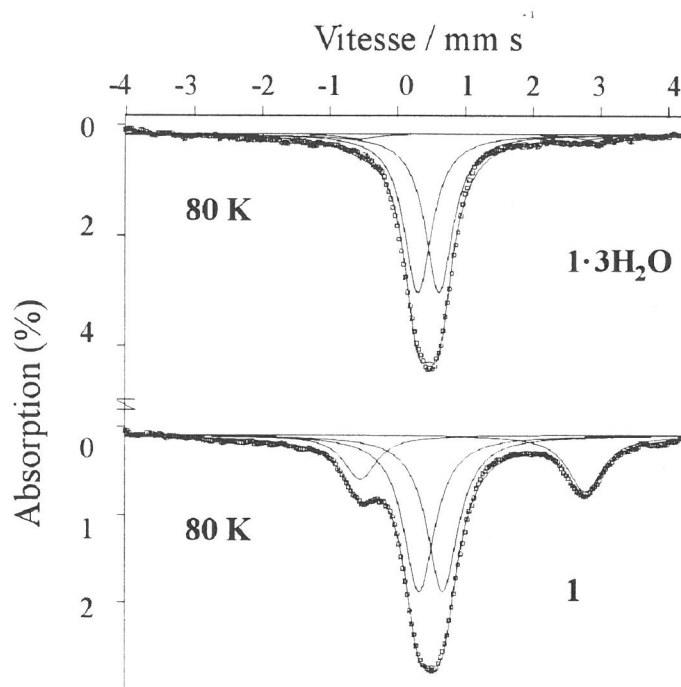


Figure V.16 : Comparaison des spectres Mössbauer de $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de **1** à 80 K.

Cette image reçoit le soutien des résultats de l'étude des propriétés magnétiques sous pression. Lorsque la pression augmente, la TS est déplacée vers les hautes températures, mais la forme de la courbe de transition et la largeur de la boucle d'hystérésis restent pratiquement inchangées. La coopérativité n'est pas augmentée, car ceci rendrait les transitions plus abruptes, ce qui n'est pas le cas. De toute évidence, l'application d'une pression ne restitue pas le réseau de liaisons hydrogène. Le déplacement observé vers les hautes températures sous pression est simplement causé par le fait bien établi que la pression stabilise l'état BS. Finalement, le fait que la largeur de l'hystérésis reste inchangée peut être expliqué en supposant que la coopérativité a pour origine des interactions intrachaines, la pression s'appliquant difficilement le long de la chaîne à cause du caractère unidimensionnel du matériau. Par ailleurs, l'influence de la pression est plus prononcée que pour le composé mononucléaire $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$. La pente $dT_{1/2}/dP$ égale à 24 K kbar^{-1} pour **1** est à comparer avec la valeur de 15 K kbar^{-1} trouvée pour le composé avec le ligand 2-picolylamine (2-pic)⁸.

Un des problèmes qui restent posés pour ces matériaux concerne l'éventuelle transition de phase cristallographique associée aux TS présentant une hystérésis thermique. Pour le composé **1**, il n'a pas été possible de conclure par diffraction des RX sur poudres bien qu'une transition sans changement de groupe d'espace ait été supposée. Cette absence de conclusion franche avait également été donnée pour le matériau $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ lors d'une étude analogue¹⁵. Cependant, de récents résultats obtenus par diffraction des RX sur poudres à l'aide du rayonnement synchrotron ont confirmé que ce dernier composé semblait conserver le même groupe d'espace dans ses deux états de spin¹⁶, indiquant que la large hystérésis pour ce matériau (40 K) devait être attribuée à la coopérativité.

Le rôle des molécules de solvant non-coordinées est particulièrement remarquable, et se doit d'être comparé avec d'autres résultats précédemment publiés. En effet, il n'est pas rare que des composés de coordination incorporent des molécules de solvant à l'état solide, et une attention plus particulière a été donnée à l'influence de celles-ci sur le régime de TS. La série la plus étudiée est certainement celle des composés $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{X}$ (2-pic = 2-picolylamine), où X peut être $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH , H_2O , et $2\text{H}_2\text{O}$ ⁹. Il a été trouvé que la température de transition augmentait selon l'ordre indiqué, ce qui a été attribué à différentes structures cristallines des composés solvatés^{7,17}. Par ailleurs, des liaisons hydrogène spécifiques avec les molécules d'eau du réseau ont également été remarquées. Cette stabilisation de l'état BS par l'insertion de molécules de solvant est donc retrouvée pour notre matériau. La température de transition pour le composé déshydraté est égale à 100 K, alors que le composé hydraté est BS à la température ambiante. Une rationalisation des effets des liaisons hydrogène avec les solvants sur le $T_{1/2}$ a été proposée pour les composés comprenant des ligands triazole et pyrazole^{10,11,18,19}. Dans la plupart des cas, les molécules d'eau sont reliées au ligand par liaisons hydrogène par l'intermédiaire d'une interaction $\text{N-H}\cdots\text{OH}_2$, ce qui provoque l'augmentation de la densité électronique sur l'atome d'azote coordiné au métal. L'interaction métal-ligand est alors renforcée et l'état BS est favorisé. Par conséquent, $T_{1/2}$ se déplace vers de plus hautes températures. Dans certains cas, la principale interaction eau-ligand passe par l'intermédiaire de l'atome d'azote d'un groupement imine, $=\text{N}\cdots\text{OH}_2$, ce qui entraîne une diminution de la densité électronique sur le ligand. L'interaction métal-ligand est alors affaiblie et l'état HS est favorisé, ce qui entraîne le déplacement de $T_{1/2}$ vers de plus basses températures. Dans **1**· $3\text{H}_2\text{O}$, l'influence des molécules de solvant du réseau ne peut être attribuée à un effet électronique sur le ligand induit par le type de liaisons hydrogène discutées plus haut. Une transition ordre-désordre des molécules de solvant a également été suggérée comme pouvant déclencher la TS de $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$ ²⁰. Dans le cas présent, ce mécanisme ne peut pas être écarté.

V.4. Conclusion

Rappelons les principaux résultats de la présente étude : (i) il est possible de former un matériau cristallin présentant une TS très abrupte en incorporant des molécules d'eau dans un solide amorphe. (ii) le matériau déshydraté thermiquement **1** ne réabsorbe pas l'eau sous une atmosphère normale. Il peut paraître surprenant que les molécules de méthanol ou d'eau

puissent facilement être échangées, par exemple pour la formation de $1 \cdot 3H_2O$ à partir de $1 \cdot xCH_3OH$. Il est possible que la structure de $1 \cdot S$ soit suffisamment ouverte pour permettre l'échange des molécules de solvant alors que celle de **1** est probablement plus fermée et, comme dans les zéolites, la taille de ses pores contrôle la vitesse de reprise du solvant.

La synergie entre la perte des molécules d'eau non-coordinées et la transition $BS \rightarrow HS$ avait déjà été observée pour d'autres composés polymériques^{6,21-23}, mais généralement les espèces HS déshydratées étaient très hygroscopiques et se transformaient spontanément en espèces hydratées BS^6 . Dans le cas présent, il n'en est pas ainsi sous une atmosphère normale. Par ailleurs, les régimes de TS des matériaux hydratés et déshydratés sont très différents, l'un se produisant au-dessus de la température ambiante alors que l'autre intervient près de la température de l'azote liquide. Une telle situation suggère quelques applications pour ce matériau^{24,25}. Il a donc fait l'objet d'un brevet²⁶. Il pourrait être utilisé comme afficheur à usage unique, par exemple pour indiquer la première utilisation d'une carte sur laquelle le matériau aurait été apposé ou pour préciser le nombre d'unités restantes sur une carte téléphonique. A chaque fois que 10 % des unités seraient utilisées, 10 % d'une barre rose incorporée à la carte serait chauffée au-dessus de 370 K, ce qui conduirait à la transformation rose \rightarrow blanc. Lorsque toutes les unités seraient utilisées, la barre deviendrait entièrement blanche²⁵. Il pourrait également être proposé comme indicateur de dépassement d'une température seuil dans des dispositifs de surveillance. Le changement de couleur rose \rightarrow blanc accompagnant la transition à haute température est irréversible, pourvu que l'utilisateur n'ait pas accès à une source d'azote liquide ou à une source d'eau. C'est pourquoi, le matériau devrait être protégé par une matrice polymérique qui serait capable d'absorber l'eau évacuée au chauffage et qui pourrait empêcher l'humidité atmosphérique de pénétrer. Ce qui est prometteur en terme d'applications, c'est que le composé $[Fe(hyetrz)_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 3H_2O$ appartient à une famille de matériaux dont la transition « irréversible » et fortement thermochromique $BS \rightarrow HS$ couvre un domaine de température allant de +20 °C à 100 °C. Ces composés seront décrits dans le chapitre suivant.

REFERENCES

- (1) P. Adler, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 587.
- (2) *Handbook of Chemistry and Physics*, 75^e éd. ; the Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1995.
- (3) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219.
- (4) J. Kröber, J. P. Audièrre, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1404.
- (5) P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein, dans *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer(Berlin), 1978.
- (6) P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2069.
- (7) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- (8) C. P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51*, 239.
- (9) M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gütllich, *Chem. Phys.* **1977**, *20*, 197.
- (10) K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1645.
- (11) K. H. Sugiyarto, D. C. Graig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 869.
- (12) (a) G. Vos, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1682. (b) G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2905. (c) J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütllich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2433.
- (13) M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6029.
- (14) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6357.
- (15) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1833.
- (16) A. Michalowicz, J. Moscovici, communication privée **1998**.
- (17) P. Gütllich, H. Köppen, H. G. Steinhäuser, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 475.
- (18) K. H. Sugiyarto, D. C. Graig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1269.
- (19) K. H. Sugiyarto, K. Weitzner, D. C. Graig, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 869.
- (20) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Letters* **1979**, *63*, 566.
- (21) E. Codjovi, L. Sommier, C. Jay, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 503.
- (22) J. G. Haasnoot, dans *Magnetism : A Supramolecular Function*, éd. O. Kahn ; Kluwer Academic : Dordrecht, Les Pays-Bas, 1996, 299.

- (23) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierzchorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, C. R. Acad. Sci. Paris **1998**, *IIc*, 523.
- (24) O. Kahn, C. Jay-Martinez, *Science* **1998**, 279, 44.
- (25) O. Kahn, *Bull. Union Phys.* **1997**, 91, 1695.
- (26) O. Kahn, C. Jay-Martinez, Y. Garcia, E. Codjovi, Brevet Européen 12.11.1997, n°7-2110.

CHAPITRE VI

Etude des caractéristiques de la transition de spin de
composés comprenant des anions dérivés du
phénylsulfonate

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de nouveaux matériaux polynucléaires à transition de spin de formule $[\text{Fe}(4\text{-n}'\text{-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ incorporant des anions dérivés du phénylsulfonate¹⁻⁷. Avec ces anions, on peut faire varier le caractère électroactif et la position des substituants sur le cycle aromatique afin de modifier la répartition électronique sur le noyau benzénique et ainsi espérer influencer la force et peut-être la localisation des liaisons hydrogène formées avec ces anions.



Schéma VI.1 : Anions phénylsulfonate ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) et ligands 4-n'-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux composés avec le ligand hyetrz ($n = 2$) puis, comme lors du chapitre IV, nous regarderons le comportement de TS d'autres composés formés avec des ligands incluant une chaîne hydroxyalkyle plus longue en position N4 du triazole ($n = 3, 4, 5$).

VI.1. Composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Après avoir discuté la TS du dérivé 3-nitrophénylsulfonate au chapitre V, nous nous proposons d'étudier l'influence de la substitution de l'anion phénylsulfonate sur le comportement de TS de ces chaînes linéaires incluant le ligand hyetrz. Nous nous sommes intéressés aux composés de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ incorporant les anions aromatiques suivants : phénylsulfonate (ps), 4-méthylphénylsulfonate (4Me-ps), 4-hydroxyphénylsulfonate (4OH-ps), 4-chlorophénylsulfonate (4Cl-ps), 4-bromophénylsulfonate (4Br-ps), 4-iodophénylsulfonate (4I-ps) et 4-chloro-3nitrophénylsulfonate (4Cl-3NO₂-ps) dont les formules développées sont présentées ci-dessous :

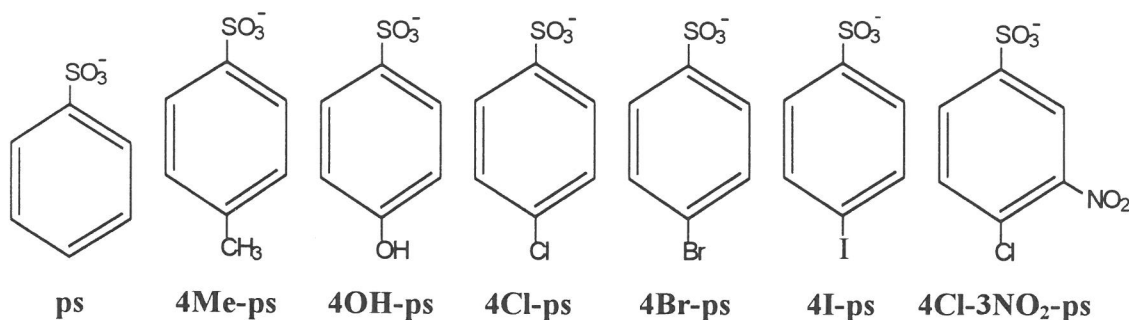


Schéma VI.2 : Formule des anions phénylsulfonate utilisés.

VI.1.1. Résultats

Tous les composés ont été synthétisés dans le méthanol, conformément à la procédure de synthèse donnée pour le composé **1·3H₂O** qui est rappelée dans les annexes. Mis à part les dérivés présentant comme anion les groupes 4-bromophénylsulfonate et 4-iodophénylsulfonate, tous se transforment en hydrate après avoir été laissés à l'air pendant plusieurs heures. Comme pour la série de composés décrite au chapitre IV, le nombre de molécules d'eau par formule, déterminé par analyse élémentaire puis confirmé par analyses thermogravimétriques, varie de 1 à 3.

Les composés dans l'état BS à la température ambiante ont été étudiés par mesures optiques jusqu'à la température de 400 K, température à laquelle les mesures thermogravimétriques nous ont indiqué qu'ils étaient complètement déshydratés. Les composés dans l'état HS à la température ambiante ont fait l'objet de mesures de susceptibilité magnétique sur l'intervalle 300-4,2 K. Les températures de transition déduites de ces mesures sont présentées dans le tableau VI.1.

n°	Anion	x [†]	ES	T _{1/2} ^{‡↑}	T _{1/2} ^{↑*}	T _{1/2} ^{↓*}	ΔT
1	3NO ₂ -ps ⁸	3	BS	370	110	100	10
2	4Cl-3NO ₂ -ps	3	BS	365	158	148	10
3	ps	2,5	BS	345	190	180	10
4	4Me-ps	3	BS	293	107	100	7
5	4Cl-ps	3	BS	293	104	90	14
6	4I-ps	0	HS	—	120	112	8
7	4OH-ps	2	HS	—	139	139	0

[†] : nombre de molécules d'eau dans le composé de départ.

[‡] Température de transition obtenue lors de la déshydratation par mesures optiques pour les composés dans l'état BS à la température ambiante. * : mesure magnétique.

Tableau VI.1 : Températures de transition (K) et état de spin à la température ambiante (ES) des composés [Fe(hyetrz)₃](Anion)₂·xH₂O.

Le composé [Fe(hyetrz)₃](4-chloro-3-nitrophénylsulfonate)₂·3H₂O (**2·3H₂O**) a été étudié par mesures de susceptibilité magnétique sur l'intervalle de température 80-400 K. Le résultat est présenté sur la figure VI.1. A la température ambiante, χ_MT est égal à 0,80 cm³ K mol⁻¹, ce qui indique que la majorité des ions Fe(II) sont dans l'état BS. Au fur et à mesure que la température augmente, le produit χ_MT reste constant puis augmente brutalement autour de 352 K, pour atteindre une valeur de 3,26 cm³ K mol⁻¹ à 400 K, qui correspond à un ion Fe(II) dans l'état HS. Au refroidissement, le composé déshydraté **2** présente une transition HS → BS très graduelle avec une hystérésis de 10 K (T_{1/2}[↓] = 148 K et T_{1/2}[↑] = 158 K) qui a été confirmée par mesures optiques. Ces dernières ont également révélé une température de transition lors du processus de déshydratation de 365 K pour **2·3H₂O**.

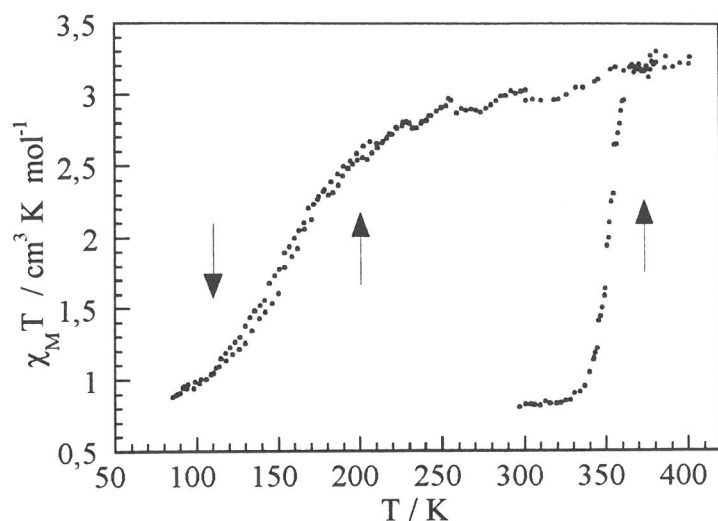


Figure VI.1 : $\chi_M T = f(T)$ pour les composés $2 \cdot 3H_2O - 2$.

Le dérivé $[Fe(hyetrz)_3](ph\acute{e}nylsulfonate)_2 \cdot 2,5H_2O$ ($3 \cdot 2,5H_2O$) présente un comportement de TS assez similaire, avec une température de transition à haute température évaluée à 345 K par des mesures optiques (voir tableau VI.1).

Les composés $[Fe(hyetrz)_3](4\text{-m\acute{e}thylph\acute{e}nylsulfonate})_2$ ($4 \cdot 3H_2O$) et $[Fe(hyetrz)_3](4\text{-chloroph\acute{e}nylsulfonate})_2$ ($5 \cdot 3H_2O$) sont également dans l'état BS à la température ambiante. Les mesures optiques ont révélé pour ces deux matériaux une première transition BS \rightarrow HS qui intervient à 293 K. Le composé 4 présente une transition très graduelle HS \rightarrow BS autour de 100 K alors que le composé 5 révèle une transition assez abrupte à basse température (figure VI.2).

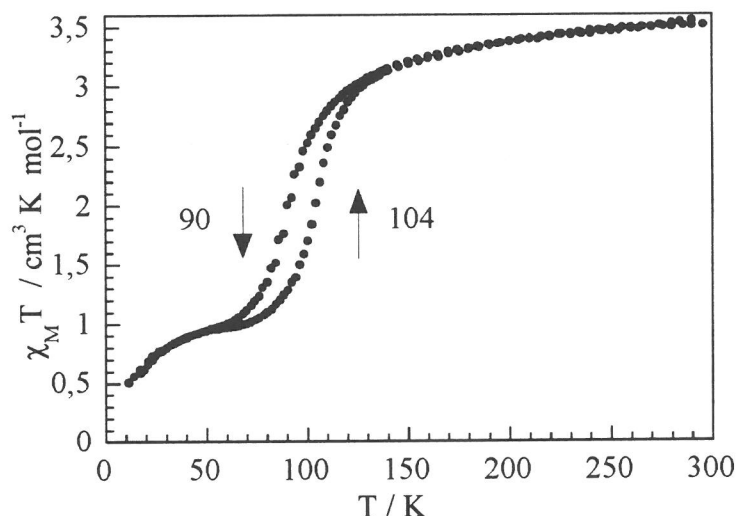


Figure VI.2 : $\chi_M T = f(T)$ en modes de refroidissement et de chauffage pour le composé 5 dans le domaine de température 11 - 300 K.

A température ambiante, $\chi_M T$ est égal à $3,55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion Fe(II) HS. Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ diminue très graduellement jusqu'à 120 K, puis chute très rapidement dans le domaine de température 120 - 70 K. En dessous de 60 K, $\chi_M T$ reste sur un plateau à $0,93 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce

qui indique une TS incomplète. Il chute à nouveau en dessous de 40 K probablement à cause de la levée de dégénérescence en champ nul des ions Fe(II) HS. Au fur et à mesure que l'on augmente la température, un comportement identique est observé avec une hystérésis thermique de 14 K autour de 97 K. Les températures de transition sont $T_{1/2}\uparrow = 104$ K et $T_{1/2}\downarrow = 90$ K.

Les dérivés 4-iodophénylsulfonate (6), 4-hydroxyphénylsulfonate ($7 \cdot 2H_2O$) et 4-bromophénylsulfonate (8) sont dans l'état HS à la température ambiante. Le composé 6 présente une courbe de TS totalement analogue à celle du composé 1, à la différence que les températures de transition sont déplacées de 10 K vers les hautes températures.

L'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température pour le composé $7 \cdot 2H_2O$ est représentée sur la figure VI.3.

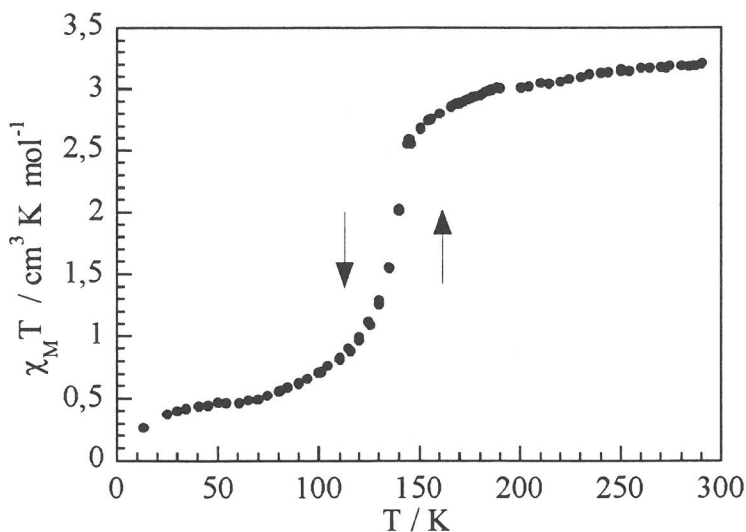


Figure VI.3 : $\chi_M T = f(T)$ en modes successifs de refroidissement et de chauffage pour le composé $7 \cdot 2H_2O$.

A la température ambiante, la valeur de $\chi_M T$ de $3,20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ correspond à un ion Fe(II) HS. Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ reste à peu près constant puis chute autour de $T_{1/2} = 139$ K. Ensuite $\chi_M T$ se stabilise autour de $0,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Cette valeur qui correspond à des ions BS nous indique que cette TS est quasi complète. En mode chauffage, la température de transition BS \rightarrow HS est trouvée à la même température. Ce composé ne présente donc pas d'hystérésis thermique.

Plus surprenantes sont les propriétés magnétiques de la chaîne polynucléaire du Fe(II) incluant l'anion 4-bromophénylsulfonate qui sont représentées sur la figure VI.4. A 290 K, la valeur de $\chi_M T$ de $3,44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ correspond à la valeur attendue pour un ion Fe(II) dans l'état HS. Lorsqu'on refroidit le matériau, $\chi_M T$ reste constant jusqu'à 210 K puis diminue progressivement jusqu'à 50 K, après quoi, il chute brutalement pour atteindre une valeur de $0,53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 5,4 K. Ce comportement peut être attribué à une interaction antiferromagnétique entre les ions Fe(II) HS. La courbe a été ajustée en utilisant la loi de Curie-Weiss avec la constante de Curie $C = 3,75(1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et la température de Curie-Weiss $\theta = -23,6(5)$ K. L'absence de TS à basse température pourrait être confirmée à l'aide de la spectroscopie Mössbauer.

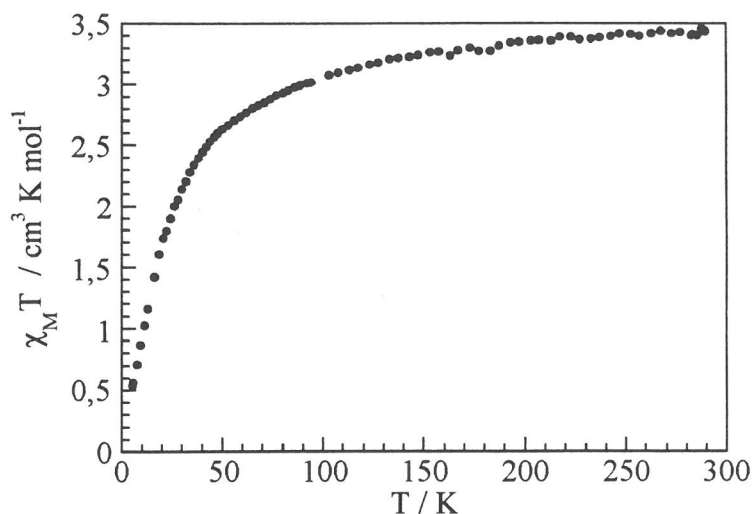


Figure VI.4 : $\chi_M T = f(T)$ pour le composé **8**.

VI.1.3 Discussion

Les dérivés **2•3H₂O** et **3•2,5H₂O** se comportent de façon similaire au composé **1•3H₂O** en ce qui concerne le processus de déshydratation : leur TS induite par le départ d'eau se produisent au-delà de la température ambiante (293 – 365 K). Ces composés ne peuvent pas être proposés pour une application de type afficheur à usage unique⁹ comme on l'a vu au chapitre V car ils se réhydratent très rapidement à l'air bien que les transitions des formes hydratées et déshydratées de ces composés soient séparées par un large intervalle de température.

Les deux composés **4•3H₂O** et **5•3H₂O** présentent un plus grand intérêt pour une application dès lors qu'après déshydratation, ils ne réabsorbent pas d'eau et restent dans l'état HS à l'atmosphère ambiante. Le composé **5** se comporte de façon similaire au composé **1** : sa transition commence immédiatement en dessous de la température ambiante, ce qui pourrait être également assimilé à une distribution de chaînes de longueurs différentes. En revanche, la transition est moins complète à basse température et l'hystérésis thermique se trouve augmentée de 10 à 14 K. Il pourrait être proposé comme candidat pour une étude de l'effet LIESST puisque la température de transition HS → BS se situe à basse température (90 K). Le composé **6** présente des caractéristiques de TS extrêmement proches de celles du composé **1**. Comme ce composé n'inclue pas de molécules d'eau dans sa maille, les mêmes hypothèses quant à une distribution de chaînes de longueurs différentes peuvent être formulées⁸. Le remplacement de l'atome d'iode en position *para* du phénylsulfonate par une fonction hydroxy ou un atome de brome conduit à deux composés ayant des caractéristiques de transition assez surprenantes. Le premier composé (**7•2H₂O**) présente la TS la moins coopérative de la série [Fe(hyetrz)₃](Anion)₂•xH₂O puisque celle-ci n'est pas accompagnée d'un effet d'hystérésis thermique. Quant au dérivé 4-bromophénylsulfonate (**8**), il ne semble pas présenter de TS thermo-induite. L'absence de TS pour le composé **8** pourrait être attribuée à un effet stérique si l'on se réfère au composé **5** qui possède en *para* du phénylsulfonate un atome de chlore. L'atome de brome est en effet plus encombrant que celui de chlore. Mais cette hypothèse peut

cependant être écartée puisqu'une TS coopérative est observée pour le composé **6** incluant l'anion 4-iodophénysulfonate, la taille de l'atome d'iode étant plus importante que celle de l'atome de brome.

D'une façon générale, il n'existe pas de corrélation entre la température de transition trouvée lors de la déshydratation et le nombre de molécules d'eau par ion Fe(II) incorporées dans la maille. Cette absence de corrélation avait également été observée pour les composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ incorporant des anions sphériques¹⁰ et pour les composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{naphtalènesulfonate})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹¹. Cela signifie que dans cette série de composés, d'autres facteurs sont dominants dans la TS.

Si l'on compare la gamme de transition des matériaux transitant en dessous de la température ambiante (90 - 190 K) avec celle des composés $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2$ incluant les anions Cl^- , NO_3^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , (195 - 315 K), celle-ci se déplace d'environ 100 K vers les basses températures.

Il est intéressant de remarquer que le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ présente une TS proche de la température ambiante¹² avec $T_{1/2}\uparrow = 318 \text{ K}$ et $T_{1/2}\downarrow = 307 \text{ K}$. La diminution des températures de transition avec l'augmentation de la taille des anions, résultant de l'introduction de groupements benzénique en lieu du groupement méthyl, est donc retrouvée.

Par ailleurs, nous pouvons noter que les largeurs d'hystérésis reproductibles de ces matériaux, rassemblées dans le tableau VI.1, sont d'environ 10 K. L'utilisation des anions de la série phénysulfonate n'a donc pas augmenté de façon significative la largeur de l'hystérésis de ces chaînes polynucléaires du Fe(II). Ainsi, après avoir fait varier divers paramètres du système $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot \text{Solvant}$, nous ne sommes pas parvenus à influencer de façon radicale la largeur de l'hystérésis de ces matériaux. Nous avons donc étudié de façon plus systématique l'effet de la longueur du substituant du ligand triazole d'autres chaînes du Fe(II) qui feront l'objet du prochain paragraphe.

VI.2. Composés $[\text{Fe}(4\text{-n'-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (n = 3, 4, 5)

En utilisant des chaînes hydroxyalkyl en position 4 du triazole de longueurs différentes (schéma VI.3), nous avons cherché à donner plus de degrés de liberté au ligand afin qu'il puisse plus facilement se lier par liaisons hydrogène aux substituants des contre-anions. Ainsi, on peut éventuellement créer des interactions entre les chaînes par l'intermédiaire de ces anions, qui pourrait se traduire par l'augmentation des largeurs d'hystérésis associées aux TS. Nous nous sommes dans un premier temps intéressé au comportement de TS de ces matériaux.

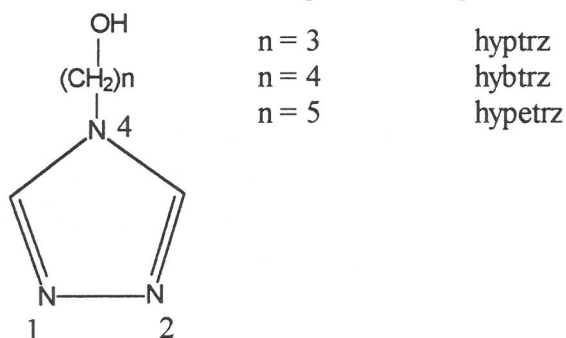


Schéma VI.3 : Ligands 4-n'-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole avec alkyl = propyl, butyl et pentyl.

VI.2.1. Bilan

Les composés synthétisés ont été étudiés par les méthodes optiques et/ou magnétiques. Tous présentent un thermochromisme prononcé du rose-violet dans l'état BS au blanc dans l'état HS. Les caractéristiques de TS des composés obtenus sont rassemblées dans le tableau VI.2.

Chaîne alkyl	Anion	ES	$T_{1/2}^{\uparrow\dagger}$	$T_{1/2}^{\uparrow}$	$T_{1/2}^{\downarrow}$	ΔT	Tech. [‡]
propyl	3NO ₂ -ps	BS	336	259	247	12	opt.
propyl	4Cl-3NO ₂ -ps	HS	—	168	120	48	mag.
propyl	ps	HS	—	212	200	12	mag.
propyl	4Me-ps	BS	328	168	163	5	opt.
propyl	4Cl-ps	HS	—	174	172	2	mag.
butyl	3NO ₂ -ps	HS	—	265	258	7	opt.
butyl	4Cl-3NO ₂ -ps	HS	—	260	250	10	opt.
butyl	ps	HS	—	290	278	12	opt.
butyl	4Me-ps	BS	323	262	252	10	opt.
butyl	4Cl-ps	HS	—	282	274	8	opt.
butyl	4Br-ps	HS	—	240	235	5	mag.
pentyl	3NO ₂ -ps	HS	—	235	225	10	opt.
pentyl	4Cl-3NO ₂ -ps	HS	—	226	212	14	mag.
pentyl	ps	BS	314	237	227	10	opt.
pentyl	4Me-ps	BS	325	230	223	7	opt.
pentyl	4Cl-ps	HS	—	235	225	10	mag.
pentyl	4OH-ps	HS	—	253	243	10	opt.
pentyl	4Br-ps	HS	—	198	187	11	mag.

[†] Température de transition obtenue par mesures optiques lors de la déshydratation pour les composés dans l'état BS à la température ambiante. [‡] Technique utilisée : optique (opt.) ou magnétique (mag.).

Tableau VI.2 : Températures de transition (K) et état de spin à la température ambiante (ES) pour la série [Fe(4-n'-hydroxyalkyl)-1,2,4-triazole]₃(Anion)₂•xH₂O avec alkyl = propyl, butyl et pentyl.

Les principales tendances qui se dégagent de ces résultats sont les suivantes :

- (i) Tous les composés BS à la température ambiante présentent par chauffage une transition induite par le départ des molécules d'eau. Les composés déshydratés présentent tous une TS en dessous de la température ambiante.
- (ii) Les températures de transition se situent dans la gamme 163 - 290 K, excepté pour le composé [Fe(hyptrz)₃](4Cl-3NO₂-ps)₂•2H₂O qui transite à de plus basses températures. Ceci est en net contraste avec la série de composés contenant le ligand hyetrz et les mêmes anions, où les températures de transition ont été trouvées à de plus basses températures.

(iii) De façon surprenante, tous les composés dans l'état BS à la température ambiante qui ont été déshydratés, réabsorbent l'eau à l'air ambiant.

(iv) Les largeurs d'hystérésis stables et reproductibles, qui ne sont pas accompagnées d'une perte d'eau, pour cette série de composés dans l'état HS à la température ambiante, se situent autour de 10 K mis à part les composés $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl}-3\text{NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-ps})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui présentent soit une très large hystérésis (48 K), soit une très faible hystérésis (2 K). Ces composés vont être discutés dans les deux prochains paragraphes.

VI.2.2. Propriétés magnétiques et DSC de $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-ps})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Propriétés magnétiques

L'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température de $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-ps})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est représentée sur la figure VI.5.

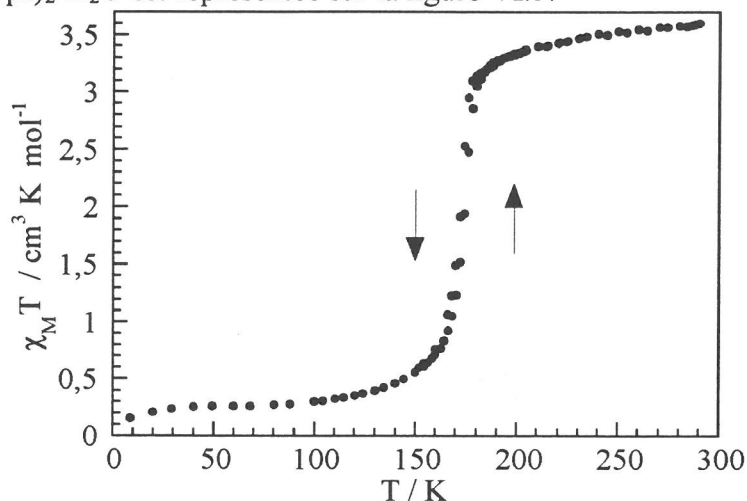


Figure VI.5 : $\chi_M T = f(T)$ pour le composé $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-ps})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A 290 K, $\chi_M T$ est égal à $3,60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion Fe(II) HS. Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ diminue faiblement puis chute brutalement à partir de 190 K jusqu'à 100 K où il reste constant. A 9 K, $\chi_M T$ est égal à $0,15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion de Fe(II) BS. Lorsque l'on augmente la température, la transition $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ se produit de façon très brutale et l'hystérésis thermique associée à cette transition est de 2 K. Les températures de transition ont été évaluées à $T_{1/2\downarrow} = 172 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 174 \text{ K}$.

Calorimétrie différentielle à balayage

Ce composé polymérique est particulier car il présente une TS très abrupte accompagnée d'une très faible hystérésis. Aussi, nous a-t-il paru intéressant de procéder à une étude de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) afin d'évaluer les paramètres thermodynamiques associés à cette transition. Les données DSC ont été enregistrées sur la gamme 105 - 298 K, sous atmosphère d'hélium et à la vitesse de 2 K min^{-1} . Le résultat de ces

mesures en mode chauffage est présenté sur la figure VI.6. On observe un pic endothermique qui prend naissance à la température de 148 K pour atteindre son maximum à 185 K, et qui se termine à la température de 208 K. L'enthalpie associée au phénomène est de $5,95 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ alors que l'entropie évaluée par la formule $\Delta S = \Delta H/T_{\text{max}}$ est de $32,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Les légères différences observées pour les températures de transition trouvées par les techniques DSC et magnétiques peuvent être attribuées à la différence de mode d'acquisition des données pour ces deux techniques. La méthode DSC est une technique de balayage qui est plus à rapprocher des mesures optiques que magnétiques.

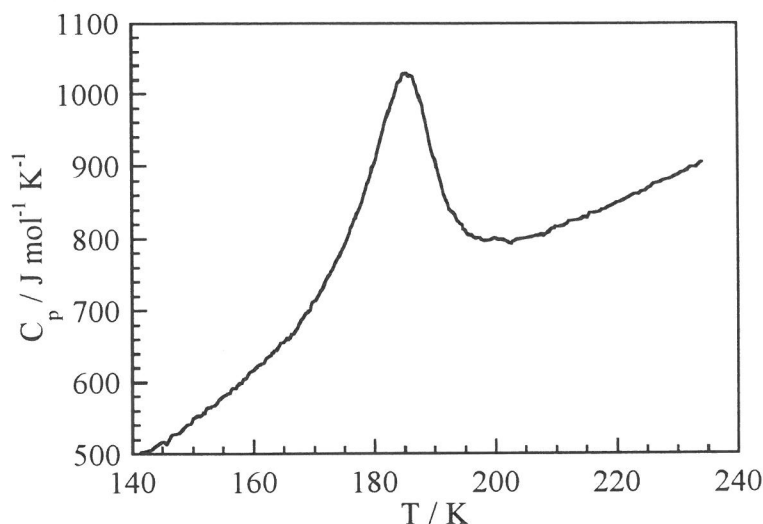


Figure VI.6 : Courbe DSC pour $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-ps})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en mode chauffage.

Cette étude nous permet de calculer pour la première fois la valeur d'entropie associée à la TS d'une chaîne polymérique du Fe(II) avec un ligand 4-R-1,2,4-triazole, ne possédant presque pas d'hystérésis thermique. D'autres composés de cette famille présentant une large hystérésis thermique ont également été étudiés par DSC ($[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ^{13,14} et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁵). L'entropie associée à leur transition a été trouvée à peu près deux fois plus grande que la valeur trouvée pour le présent composé.

VI.2.3. Propriétés magnétiques et EXAFS de la chaîne $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Propriétés magnétiques

Le résultat de l'étude des propriétés magnétiques de ce composé en fonction de la température est présenté sur la figure VI.7.

A la température ambiante, $\chi_M T$ est égal à $3,35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond environ à la valeur attendue pour un ion Fe(II) HS. Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ reste constant puis diminue légèrement à partir de 170 K. Il chute alors de façon prononcée autour de 120 K, jusqu'à 90 K où il vaut $1,03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Il diminue très progressivement jusqu'à 40 K ($0,89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) puis chute de nouveau en dessous de cette

température pour atteindre la valeur de $0,36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 4 K. Lorsque l'on réchauffe le composé, $\chi_M T$ augmente graduellement jusqu'à 150 K puis très rapidement au-delà de cette température pour rejoindre le plateau observé lors du refroidissement après 180 K. La température de transition HS \rightarrow BS en mode de refroidissement est égale à $T_{1/2\downarrow} = 120 \text{ K}$ alors que la température de transition BS \rightarrow HS en mode de chauffage est égale à $T_{1/2\uparrow} = 168 \text{ K}$. Une hystérésis thermique extrêmement large de 48 K, centrée sur 144 K a pu donc être observée. La reproductibilité de cette boucle a été vérifiée au cours de plusieurs cycles de température consécutifs. La transition est incomplète à basse température. La chute de $\chi_M T$ en dessous de 40 K est probablement due à la levée de dégénérescence en champ nul des ions Fe(II) HS.

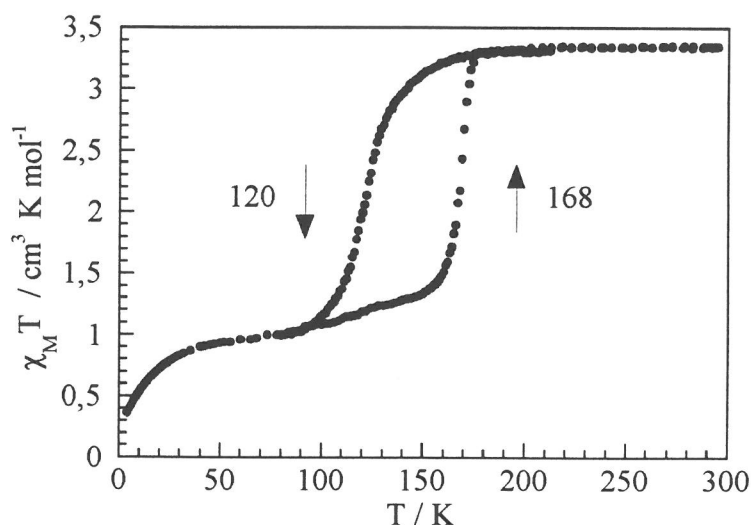


Figure VI.7 : $\chi_M T = f(T)$ pour le composé $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les analyses thermogravimétriques et chimiques nous ont appris que ce matériau possède deux molécules d'eau par formule. Il nous a paru intéressant de regarder quelles pouvaient être les propriétés magnétiques du composé déshydraté. Cette large hystérésis pourrait se déplacer vers de plus basses températures en cas de déstabilisation de l'état BS ou dans un cas plus favorable, vers les hautes températures comme cela a été observé par exemple, pour le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2$ ¹⁰. Le matériau a donc été chauffé dans un ballon sous un flux d'azote à la température à laquelle le composé déshydraté peut être obtenu qui nous a été indiquée au préalable par l'ATG (423 K). La dépendance en température des propriétés magnétiques de ce matériau est représentée sur la figure VI.8.

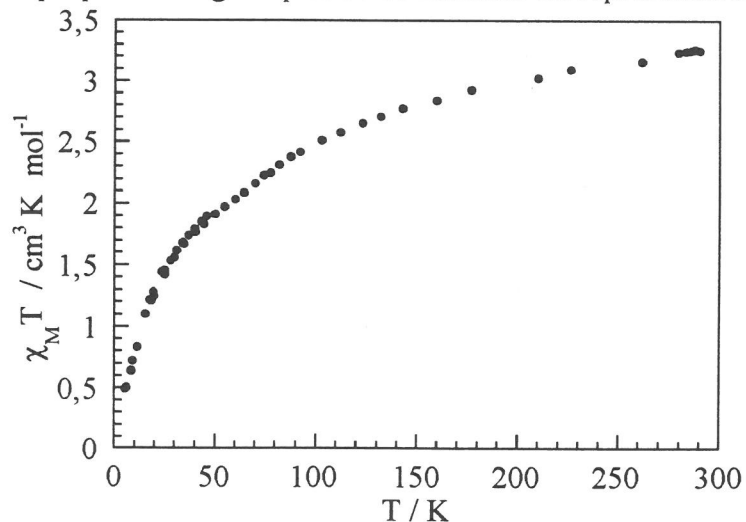


Figure VI.8 :
 $\chi_M T = f(T)$ pour le composé
 $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3NO}_2\text{-ps})_2$.

A la température ambiante, $\chi_M T$ est égal à $3,26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ce qui correspond à un état HS pour l'ion Fe(II). Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ décroît très graduellement puis chute alors rapidement en dessous de 50 K. Lorsqu'on réchauffe ce matériau, une allure identique est observée. Ce comportement est vraisemblablement celui d'une interaction antiferromagnétique entre les ions Fe(II) HS. La spectroscopie Mössbauer nous serait utile pour conclure de manière définitive à l'absence de TS pour ce composé.

Etude structurale par spectroscopie EXAFS

Le composé $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl}-3\text{NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été étudié sur l'intervalle de température 300 - 4,2 K. La figure VI.9 représente la superposition des transformées de Fourier (TF) des spectres EXAFS expérimentaux de ce composé dans les états HS à 150 K et BS à 130 K.

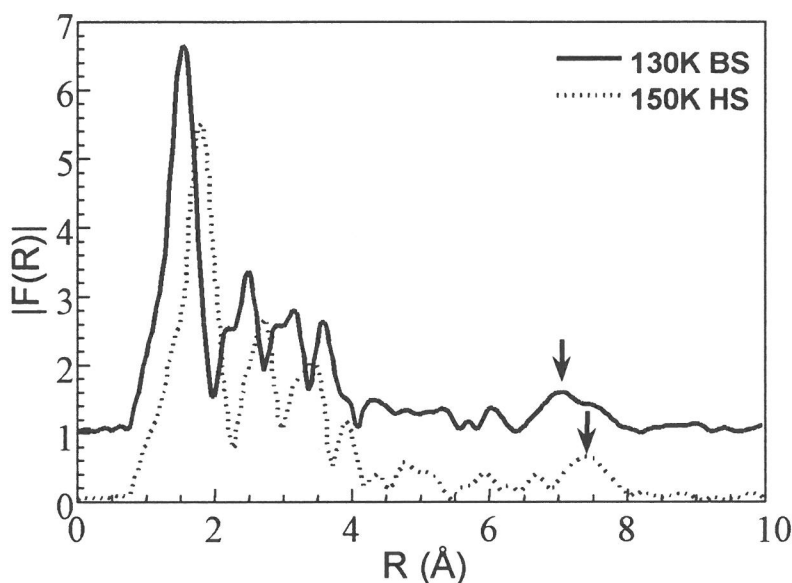


Figure VI.9 : Module de la TF des spectres EXAFS expérimentaux de $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl}-3\text{NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les états BS (130 K, —) et HS (150 K, -----).

Ces spectres se composent de cinq pics principaux qui ont une allure très proche pour les deux états de spin. Ceci prouve que la structure locale autour du Fe(II) n'est pas modifiée de façon significative. Le spectre en pointillé sur la figure VI.9 correspondant à l'état HS, est décalé vers la droite. Ce décalage correspond à l'allongement attendu des longueurs de liaison Fe - N lors du passage BS \rightarrow HS pour l'ion Fe(II). Il est important de remarquer un pic clairement visible autour de 7 Å à 150 K sur le spectre correspondant à l'état HS de ce matériau. Ce pic a également été observé à 300 K mais son amplitude était plus faible.

Le tableau VI.3 donne le résultat de l'ajustement des données EXAFS de la première sphère de coordination (FeN_6) du composé à 130 K et 150 K. L'ajustement mené à 130 K avec

une seule distance Fe – N n’a pas donné un résultat satisfaisant. En revanche, si l’on suppose que deux distances Fe – N peuvent être présentes, un résultat bien meilleur est obtenu.

	T(K)	N	σ (Å)	R (Å)	ΔE_o (eV)
BS, 1 dist. Fe – N	130	6 (fixé)	0,078(10)	1,97(1)	-9,0(3)
BS, 2 dist. Fe – N	130	5,2(1,2)	0,068(12)	1,98(2)	-5,5(3,0) ‘‘
		1,5(2,2)	0,06(4)	2,18(3)	
HS, 1 dist. Fe – N	150	6 (fixé)	0,076(1)	2,17(1)	0,0(7)

Tableau VI.3 : Ajustement des données EXAFS de la première sphère de coordination du Fe(II) de $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les états BS et HS.

Ces distances ont été trouvées égales à 1,98 et 2,18 Å et caractérisent les états BS et HS respectivement. La présence de deux distances différentes à 130 K confirme le fait que la transition HS \rightarrow BS est incomplète à basse température, comme cela avait été trouvé lors des mesures magnétiques. A 150 K, l’ajustement est en revanche acceptable avec une distance Fe – N de 2,17 Å, caractéristique de l’état HS. La liaison Fe – N augmente donc d’environ 0,20 Å lors de la TS. Cette dernière valeur coïncide avec celles trouvées pour d’autres chaînes linéaires du Fe(II) avec des ligands triazole. Elle est par exemple d’environ 0,18 Å pour $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)^{16}$ ou encore de 0,23 Å pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2^{17}$. Par ailleurs, le facteur Debye-Waller associé à l’état HS à 150 K est beaucoup plus élevé que celui trouvé pour l’état BS à 130 K, ce qui reflète la distorsion locale de l’octaèdre dans l’état HS. Cette distorsion rhombique est caractéristique de l’effet Jahn-Teller attendu pour un ion $3d^6$ HS.

VI.2.4. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une nouvelle famille de composés en chaînes à TS. Parmi eux, le matériau $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3-NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui possède une TS accompagnée d’une large boucle d’hystérésis (48 K) et centrée autour de 144 K présente un intérêt particulier. Cette transition est toutefois incomplète à basse température. Ce caractère incomplet de cette transition pourrait être attribué, soit à la présence de chaînes dont les extrémités seraient entourées par des molécules d’eau ce qui conduirait à des ions Fe(II) restant dans l’état HS sur tout le domaine de température, soit à la présence de défauts dans le réseau cristallin. Cette dernière hypothèse est confortée par les diffractogrammes de rayons X sur poudres qui ont révélé un caractère peu cristallisé pour ce matériau. Ce dernier caractère ne nous a pas permis de réaliser une étude de diffraction des rayons X sur poudre en température qui aurait pu nous permettre de déterminer si cette TS présentant une si large hystérésis se trouvait associée ou non à un changement de phase cristallographique.

On pourrait supposer que l’observation d’une large hystérésis pour $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3NO}_2\text{-ps})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ provient de la présence d’un réseau de liaisons hydrogène prononcé entre les groupements hydroxy des ligands triazole, le contre-anion et les molécules d’eau. Pourtant, les autres composés $[\text{Fe}(4\text{-hydroxy-alkyl-1,2,4-triazole})_3](4\text{Cl-3NO}_2\text{-ps})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec alkyl = butyl

et pentyl ont une largeur d'hystérésis qui ne dépasse pas 14 K (cf. tableau VI.2). Plutôt doit-on invoquer ici une certaine distribution des molécules d'eau dans la maille par rapport aux anions de façon à établir un pont par liaisons hydrogène entre les chaînes adjacentes (interaction interchaînes).

Si on compare le comportement magnétique du composé hydraté à celui du composé déshydraté, on observe que la perte des molécules d'eau conduit à un composé qui reste dans l'état HS sur tout l'intervalle d'étude. Ce comportement avait déjà été observé pour le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{btr} = 4,4'$ -bis-1,2,4-triazole¹⁸. Il présente une TS avec hystérésis (25 K) alors que sa forme déshydratée reste dans l'état HS. Rappelons que la structure cristalline du monohydrate révèle la présence de liaisons hydrogène entre les groupes triazole et les molécules d'eau. Ce type de comportement n'est pourtant pas général car, par exemple, le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})](\text{ClO}_4)_2$ que nous avons décrit au chapitre IV, conserve des transitions abruptes avec hystérésis, à basse température, même après déshydratation.

Cette expérience de déshydratation met donc en évidence le rôle des molécules d'eau non-coordinées sur le régime de TS du présent composé. Après le départ d'eau, le réseau de liaisons hydrogène associé est détruit. Ces chaînes doivent non seulement ne plus être liées mais encore être complètement désorganisées dans le réseau. Ceci conduit vraisemblablement à la disparition de la TS pour le composé déshydraté.

Très peu de chaînes polymériques présentant une très large hystérésis reproductible au cours de plusieurs cycles thermiques consécutifs et sans être accompagnée par le départ des molécules de solvant ont été découvertes. Ces transitions se situent autour de la température ambiante. C'est le cas pour $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)^{19}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ²⁰ ou $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁵ qui présentent respectivement une hystérésis de 40, 32 et 26 K. Le composé $[\text{Fe}(\text{etrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²¹ avec $\text{etrz} = 4$ -éthyl-1,2,4-triazole possède cependant des TS en dessous de la température ordinaire, avec une hystérésis de 40 K centrée sur 220 K. Par conséquent, $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-3-NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente la plus large hystérésis jamais révélée pour un composé polymérique à base de triazole (48 K). Malheureusement, cette boucle d'hystérésis centrée sur 144 K est trop éloignée de la température ambiante pour pouvoir utiliser ce matériau pour une application. L'application d'une pression extérieure devrait pourtant pallier à cet inconvénient. Il a été montré que l'application d'une pression permettait d'augmenter la température de transition $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ de ce type de matériaux sans pour autant modifier l'aspect des courbes de TS. C'est ce qui a été observé pour le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{NO}_2\text{-ps})_2$ qui a été décrit au chapitre V⁸, ou encore pour $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl-ps})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont la transition se déplace de 174 K sous 1 bar à 325 K sous 5,9 kbar²².

Un des problèmes qui restait en suspens concernant la structure des chaînes polymériques du Fe(II) à TS avait trait à la disparition systématique dans l'état HS du pic de diffusion multiple à 7 Å, caractéristique de l'alignement Fe - Fe - Fe, alors qu'il a toujours été observé dans l'état BS. Plusieurs hypothèses furent émises pour expliquer ce comportement avec notamment la possibilité d'une modification de la structure des chaînes dans l'état HS qui perdraient leur caractère linéaire pour acquérir une structure de type zig-zag comme il fut proposé pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)^{16,23}$. L'étude EXAFS de la chaîne linéaire $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, présentée au chapitre III, a révélée l'apparition de ce pic à basse

température alors qu'il était absent à température ambiante. Il a alors été conclut que cette disparition devait plutôt être associée à l'augmentation du facteur Debye-Waller EXAFS, qui augmenterait avec la température. Il a en effet été vérifié pour ce composé par diffraction des RX que les atomes de cuivre(II) étaient quasiment alignés. La preuve définitive qu'un composé HS pouvait posséder une structure linéaire devait alors être recherchée sur les composés présentant une TS à basse température.

Le composé $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl}\cdot 3\text{NO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec une TS abrupte du HS \rightarrow BS autour de 120 K a donc été étudié par EXAFS. Des spectres ont également été enregistrés dans l'état BS à 130 K, c'est à dire dans le domaine de bistabilité du matériau. La présence du pic à 7 Å a non seulement été observée dans l'état BS à 130 K, comme attendu, mais encore dans l'état HS à 150 K et également à la température ambiante avec, cependant, une amplitude plus faible. Les résultats obtenus sont donc en parfait accord avec les conclusions proposées lors de l'étude EXAFS de la chaîne de cuivre : la distorsion Jahn-Teller locale de l'ion métallique peut être présente avec une structure alignée, et le signal de diffusion multiple qui est observé à basse température peut disparaître du fait de l'augmentation de son facteur Debye-Waller aux températures plus élevées.

RÉFÉRENCES

- (1) C. Couldwell, K. Prout, D. Roubey, R. Taylor, F. J. C. Rossoti, *Acta. Cryst.* **1978**, B34, 1491.
- (2) P. Starynowicz, *Acta. Cryst.* **1992**, C48, 1414.
- (3) E. J. Kosnic, E. L. McClymont, R. A. Hodder, P. J. Squattrito, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 201, 143.
- (4) A. J. Shubnell, E. J. Kosnic, P. J. Squattrito, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 216, 101.
- (5) P. J. Squattrito, *Acta Cryst.* **1995**, C51, 1282.
- (6) S. Takeoka, T. Hara, K. Yamamoto, E. Tsuchida, *Chem. Lett.* **1996**, 253.
- (7) S. C. Zimmerman, *Science* **1997**, 276, 543
- (8) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2426.
- (9) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 857.
- (10) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1998**, IIc, 523.
- (11) P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2069.
- (12) Y. Garcia, O. Kahn, résultats non publiés **1996**.
- (13) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, G. A. Beresovskii, V. G. Bessergenev, N. V. Bausk, S. B. Erenburg, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1996**, 22(5), 357.
- (14) V. G. Bessergenev, G. A. Beresovskii, L. G. Lavrenova, S. V. Larionov, *Zh. Fiz. Khim.* **1997**, 71(5), 809.
- (15) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME95* **1996**, 50, 11.
- (16) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.
- (17) S. B. Érenburg, N. V. Bausk, L. G. Lavrenova, V. A. Varnek, L. N. Mazalov, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 571.
- (18) W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. De Graaf, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* **1990**, 9(24), 2971.
- (19) J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1404.
- (20) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 654.
- (21) J. J. A. Kolnaar, Thèse de l'Université de Leiden **1998**.
- (22) V. Ksenofontov, résultats non publiés **1998**.
- (23) M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980.

CHAPITRE VII

Discussion générale sur les chaînes polynucléaires du Fe(II) à transition de spin avec des ligands 4-R-1,2,4-triazole

Les matériaux moléculaires à TS du Fe(II) possédant les ligands 4-R-1,2,4-triazole ont attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche par leurs caractéristiques de transition qui les rendent potentiellement utilisables pour des applications en électronique moléculaire. En effet, les transitions de ces composés sont généralement très abruptes, dans un domaine assez proche de la température ambiante, avec une large hystérésis thermique associée et un effet thermochromique marqué. La nécessité de synthétiser des matériaux pour une application requiert bien entendu un contrôle des paramètres qui régissent le comportement de TS de ces dérivés. C'est avec cet objectif que nous avons entrepris la synthèse des composés de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{Solvant}$.

Le ligand hyetrz a été sélectionné de part sa fonction alcool primaire susceptible de favoriser la formation de contacts inter- et intramoléculaires (liaisons hydrogène) dans la structure et ainsi accroître la coopérativité. Avant de discuter de l'influence sur le régime de TS des divers paramètres du système, nous nous sommes intéressé à la structure de ces matériaux. Comme il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de ces composés, tout comme pour leurs homologues déjà connus avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole, nous avons résolu la structure de dérivés du cuivre de même formule, $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ces composés sont bien constitués de chaînes linéaires d'ions métalliques triplement pontés par des groupes 4-R-1,2,4-triazole, comme cela avait été montré lors de l'étude EXAFS des composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹. Les structures de ces composés où l'ion Fe(II) est remplacé par l'ion Cu(II) révèlent la présence de liaisons hydrogène entre les entités non coordonnées et les groupes hydroxyle des ligands triazole. L'existence d'un réseau de liaisons hydrogène a été également trouvé lors de l'étude de la structure du composé trinuécléaire $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$. Outre les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau ici coordonnées et les anions sulfonate, il a été démontré que le substituant OH était capable de connecter les unités trinuécléaires, stabilisant la structure et augmentant ainsi les interactions. Pour revenir aux composés polymériques, Michalowicz et al. démontrèrent que l'EXAFS pouvait être un moyen approprié pour détecter l'alignement des atomes de Fe(II) dans ces matériaux, par l'intermédiaire d'un signal attribué à la diffusion multiple. Jusqu'à présent un tel alignement n'avait été observé que pour des composés se trouvant dans l'état BS. Une structure de type zig-zag avait alors été invoquée pour rendre compte de la disparition systématique du signal de diffusion multiple dans l'état HS^{1,2}. L'étude EXAFS des dérivés $[\text{M}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec M = Cu(II), Ni(II) nous a permis d'apporter des éléments d'informations quant à une éventuelle structure linéaire des dérivés du Fe(II) dans l'état HS. Le signal de diffusion multiple présent à basse température disparaît à la température ambiante pour le dérivé du Cu(II). Il fut pourtant détecté pour le dérivé du Ni(II) à la même température. Celui-ci, tout comme le Fe(II) BS, n'est pas sujet à l'effet Jahn-Teller. Ceci suggère que la disparition du signal de diffusion multiple pour les dérivés Fe(II) HS devait être attribuée à une simple augmentation des vibrations thermiques. Cette hypothèse fut confirmée lors de l'étude EXAFS du dérivé du Fe(II), $[\text{Fe}(\text{hyprtz})_3](4\text{-chloro-3-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, au chapitre VI. L'alignement des ions Fe(II) a été parfaitement détecté dans l'état HS à basse température et également à température ambiante.

Après nous être intéressé aux structures de ces composés, nous avons étudié leurs propriétés. L'étude des chaînes linéaires du Fe(II) contenant le ligand 4-amino-1,2,4-triazole

et des anions sulfonate aromatiques nous a permis de découvrir l'importance du rôle de l'eau dans ces matériaux. Généralement, l'espèce BS est stabilisée par les molécules d'eau du réseau. Au chauffage, un départ d'eau est observé. Celui-ci s'accompagne d'un changement d'état de spin de l'ion métallique. Ces matériaux se comportent alors comme des zéolites ; ils absorbent l'eau à son contact et la désorbent quand on les chauffe. Les propriétés de transition de spin de ces composés dépendent donc de l'atmosphère dans laquelle ils se trouvent. En outre, il fut proposé que la stabilisation des molécules d'eau dans ces structures dépend des cavités formées à l'origine par la taille et la forme des contre-anions incorporés, et aussi des interactions de ces molécules avec les différentes entités qui composent le système. Ainsi, une variété de comportements existe pour la transition BS \rightarrow HS.

Au refroidissement, une transition de l'état HS vers l'état BS est observée. Celle-ci est bien entendu corrélée à la coopérativité développée par le matériau déshydraté et aux diverses interactions au sein du solide. Ainsi, la reproductibilité des boucles d'hystérésis, si importante pour une application, n'est jamais assurée. Ceci conduit à des larges boucles d'hystérésis, que nous avons dénommées apparentes. Celles-ci ne sont pas intrinsèques aux matériaux et sont fonction de la quantité d'eau ou de la façon dont sont évacuées ces molécules. L'influence du départ d'eau sur le régime de TS avait déjà été observée sur de nombreux composés mononucléaires, mais les comportements à haute et à basse température n'avaient pas été corrélés. C'est le cas, par exemple, pour le composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{bpp} = 2,6\text{-bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine}$, qui présente une transition BS \rightarrow HS à 354 K. L'étude magnétique du matériau déshydraté conduit à une transition HS \rightarrow BS autour de 250 K, sans hystérésis thermique³. La juxtaposition des résultats sur une même courbe met en évidence une hystérésis « apparente » de 104 K. Le même type de comportement fut observé pour le composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2-pic = 2-picolylamine), qui présente une première transition BS \rightarrow HS, trouvée à 335 K par mesures magnétiques⁴. Il conviendra à l'avenir d'avoir à l'esprit ce phénomène pour ne point attribuer une large hystérésis apparente à des phénomènes purement coopératifs.

L'étude des matériaux de la série $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a confirmé ce type de comportement pour tous les composés se trouvant dans l'état BS à la température ambiante. Ce comportement est en fait général, car toutes les chaînes linéaires dans l'état BS après synthèse, qui ont été présentées dans cette thèse, incorporent des molécules d'eau. Ceci est en net contraste avec le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ qui présente une TS coopérative avec hystérésis au-dessus de la température ambiante, qui n'est pas liée à la présence de molécules d'eau dans sa maille. Ce comportement de TS, fortement influencé par la présence ou l'absence de molécules d'eau, pose des problèmes pour l'utilisation pratique de ces matériaux. Ceci peut paraître inquiétant, car la recherche de nouveaux systèmes ayant un régime de TS centré sur la température ordinaire passe par la synthèse de composés dans l'état BS à cette température. Or, il semble que la majorité des composés de ce type présentent des transitions accompagnées par une perte d'eau. Cependant, toujours dans le domaine des applications, une autre porte fut ouverte avec le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ce matériau peut être proposé pour une application de type afficheur à usage unique, ou pour fonctionner dans des systèmes d'alerte, pour indiquer par exemple le dépassement d'une température seuil⁵.

Pour revenir aux transitions intrinsèques, il peut paraître surprenant que le caractère abrupt des transitions et les largeurs des boucles d'hystérésis pour les matériaux hydratés et déshydratés de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Anion} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^-), aient été trouvées strictement identiques. La coopérativité de ces systèmes ne semblerait donc pas être influencée par la présence des molécules d'eau de réseau. Comme celles-ci sont supposées participer au réseau de liaisons hydrogène, ceci confirmerait les récents résultats obtenus sur les matériaux deutérés de la famille $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, qui ont montré que ce réseau de liaisons hydrogène ne jouerait qu'un rôle mineur sur le régime de TS de ces matériaux⁶. Pourtant, il convient de relativiser ces propos, car les contacts intra et intermoléculaires dans ces systèmes doivent dépendre de la façon dont sont incorporés les anions et les molécules de solvant, et peuvent influencer le régime de TS. Un exemple concret fut donné par l'étude des propriétés magnétiques du composé $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chloro-3-nitro-phénylsulfonate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui présente une transition de spin coopérative, avec une largeur d'hystérésis avoisinant 50 K, alors que ce même matériau, une fois déshydraté, ne présente plus de transition de spin.

La taille des anions modifie la température de transition de façon plus prévisible. Les transitions se produisent à de plus basses températures avec des anions de taille importante. Une relation quasi linéaire entre les températures de transition et les rayons des anions sphériques fut mise en évidence pour les matériaux de formule $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{Anion})_2$. Cette relation semble généralisable à ce type de systèmes, car elle fut trouvée pour d'autres composés du même type. L'utilisation d'anions sphériques de petite taille conduit dans la majorité des cas à des composés possédant des transitions proche de la température ambiante. Une corrélation entre températures de transition et taille de l'anion incorporé avait déjà été observé pour les composés mononucléaires $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2](\text{Anion})_2 \cdot x\text{Solvant}$ avec $\text{TRIM} = 4\text{-(4-imidazolylméthyl)-2-(2-imidazolylméthyl)imidazole}$ ⁷. Le sens de variation est cependant inversé ; les températures de transition augmentent avec la taille de l'anion. Les structures cristallines ont démontré le rôle tenu par les liaisons hydrogène entre les anions et les cycles imidazole, qui permettent d'assurer une communication électronique entre les ions Fe(II) dans ces systèmes et qui influencent le champ de ligand.

Un autre fait important concerne les largeurs d'hystérésis observées pour ces systèmes $[\text{Fe}(4\text{-n}^\circ\text{-hydroxyalkyl-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Quelle que soit la longueur de la chaîne utilisée, le type d'anion, ou encore le type ou le nombre de molécules de solvant incorporées, celles-ci restent à peu près constante, autour de 10 K. Ce résultat pourrait traduire l'absence de coopérativité entre les chaînes de Fe(II) quelle que soit la modification utilisée, la faible hystérésis observée provenant de la coopérativité intr chaîne. De même, cela corroborerait les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2$; quelle que soit la pression appliquée, la forme et la largeur des boucles d'hystérésis restent identiques. L'application d'une pression extérieure ne pouvant se faire le long de la chaîne, l'hypothèse d'une coopérativité essentiellement le long de celle-ci fut émise pour ce matériau. Mais le composé $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chloro-3-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ remet en cause cette généralisation, à moins que sa large hystérésis ne soit due à une transition de phase cristallographique. Des interactions entre les chaînes par liaisons hydrogène ont également été proposées. Une récente étude WAXS menée

sur $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ a indiqué la présence d'interactions interchaînes *via* des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène en position 4, des ligands 1,2,4-triazole et les anions tétrafluoroborate². On comprend alors que ce composé fasse exception et présente une très large hystérésis.

RÉFÉRENCES

- (1) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.
- (2) M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980.
- (3) K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 869.
- (4) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, O. Kahn, résultats non publiés **1996**.
- (5) O. Kahn, C. Jay-Martinez, Y. Garcia, E. Codjovi, Brevet Européen 12.11.1997, n°7-2110.
- (6) G. Wojcieszczyk, K. Drabent, P. Polomka, M. F. Rudolf, soumis à *Chem. Eur. J.*
- (7) G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J. P. Tuchagues dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 335.

DEUXIÈME PARTIE

*De nouveaux matériaux moléculaires
polynucléaires contenant des ligands
bis-triazole ou bis-tétrazole*

CHAPITRE VIII

Matériaux moléculaires à transition de spin possédant une structure tridimensionnelle

Introduction

Le 4,4'-bis-1,2,4-triazole (btr) est un ligand potentiellement tétradente. Il possède quatre atomes d'azote périphériques chimiquement équivalents et capables en principe de se coordonner à quatre ions métalliques¹.

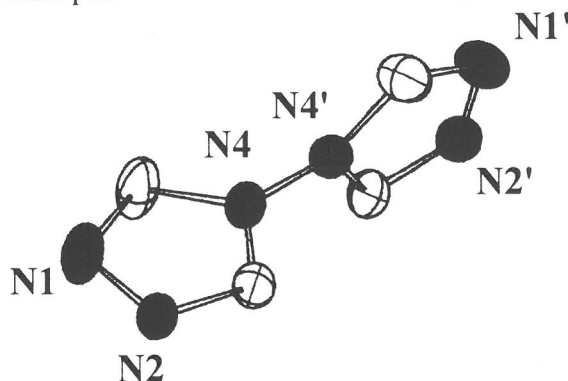


Figure VIII.1 : Structure moléculaire du ligand btr².

La structure de ce ligand² a révélé un angle de torsion autour de la liaison N4 – N4' de 91,9°. La symétrie moléculaire s'écarte donc très faiblement de la symétrie D_{2d} ¹. Cet arrangement presque orthogonal des deux cycles aromatiques n'est pas favorable à une forte délocalisation électronique des électrons π .

Les composés de coordination formés avec le ligand btr ont été particulièrement étudiés ces dix dernières années. Les caractéristiques de leurs structures sont données dans le tableau VIII.1.

Formule	Chr.	Mod. coord.	Dim.	M-M(Å) intra	M-N [†] (Å)	Angle btr [‡] (°)	Réf.
btr	—	—	0D	—	—	91,9	2
[Mn(btr)(H ₂ O) ₂ (NCS) ₂]	N ₄ O ₂	1, 1'	1D	9,365(3)	2,320	73,8	3
[Mn(btr) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ •2H ₂ O	N ₄ O ₂	1, 1'	2D	9,746(3)	2,252	86,7	4
[Fe(btr) ₂ (NCS) ₂]•H ₂ O	N ₆	1, 1'	2D	9,207(2)	2,184*	92,2	5
[Co(btr) ₂ (NCS) ₂]•H ₂ O	N ₆	1, 1'	2D	9,207(2)	2,135	93,6	6
[Fe(btr) ₂ (NCSe) ₂]•H ₂ O	N ₆	1, 1'	2D		2,168*	95,8	7
[Co(btr) ₃](CF ₃ SO ₃) ₂	N ₆	1, 1'	3D	8,766(5)	2,161	96,8	8

Chr. : chromophore ; Mod. coord. : Mode de coordination ; Dim. : dimension ; [†] : distance moyenne ; [‡] : angle de torsion autour de la liaison N4 – N4' du btr. * : état HS à température ambiante.

Tableau VIII. 1 : Caractéristiques des structures des composés de coordination contenant le ligand btr.

Une chaîne zig-zag³, des composés bidimensionnels⁴⁻⁷ et tridimensionnels⁸ ont été obtenus. Seule la coordination bidente *via* les atomes d'azote N1 et N1' a été trouvée⁹.

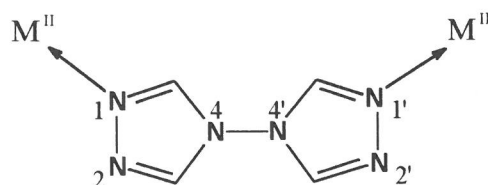


Schéma VIII.1 : Mode de coordination du ligand btr

Cette coordination conduit à un espacement assez important des ions métalliques avec, par exemple, des distances Mn – Mn de 9,365(3) Å pour $[\text{Mn}(\text{btr})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]^{3-}$ ou de 9,746(3) Å pour $[\text{Mn}(\text{btr})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^4$. Cet éloignement n'est pas favorable pour une propagation efficace du superéchange magnétique, et ainsi de faibles interactions magnétiques ont été trouvées^{6,8}.

Les premiers composés supramoléculaires à TS furent découverts dans cette famille. Ces composés, de formule $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{X} = \text{S}^{5,6,10}$ ou Se^7 , possèdent une structure dans laquelle les ions sont reliés dans deux directions de l'espace par des ligands btr, la troisième direction étant bloquée par des anions NCS^- coordonnés au $\text{Fe}(\text{II})$. Si on utilise un anion non-coordinant, une série de composés à structure supposée tridimensionnelle, de formule $[\text{M}(\text{btr})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ a été obtenue⁸. La structure de $[\text{Co}(\text{btr})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, qui ne fut résolue que partiellement, confirma ce type d'arrangement⁸. Malheureusement, le dérivé du $\text{Fe}(\text{II})$, dans l'état HS à température ambiante, ne présente pas de TS thermo-induite^{8,9}. La présence de six ligands 1,2,4-triazole autour du $\text{Fe}(\text{II})$ donnant un chromophore N_6 devrait pourtant être favorable à la formation d'un composé à TS. De plus, il est possible d'assimiler le ligand btr à un 4-R-1,2,4-triazole ayant comme substituant R un autre triazole. Dans ces composés de formule $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3](\text{Anion})_2$, la variation de l'anion s'est révélée comme étant un moyen efficace pour influencer le régime de TS, soit en favorisant les états BS ou HS, soit en supprimant la présence d'une TS. Nous avons utilisé ici la même stratégie. D'autres anions non-coordinants ont été sélectionnés dans l'espoir de modifier le champ cristallin, afin d'observer une TS thermo-induite. Ce chapitre sera ainsi consacré à l'étude des TS des composés $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$.

VIII.1. Etudes physiques et structure cristalline du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$

La synthèse s'effectue en milieux aqueux en ajoutant trois équivalents de btr à un équivalent de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Celle-ci conduit à de larges monocristaux ayant la forme de plaquettes hexagonales incolores. Tous les détails concernant cette synthèse sont donnés dans les annexes. La valeur de $10\text{Dq}^{\text{HS}} = 11900 \text{ cm}^{-1}$ obtenue pour le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ par spectroscopie Uv-visible suggère que ce matériau est susceptible de présenter une TS thermo-induite puisqu'elle se situe dans l'intervalle de 11500-12500 cm^{-1} qui a été rappelé dans l'introduction générale¹¹.

VIII.1.1. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ ont été mesurées dans le domaine de température 290-5 K en refroidissant puis en réchauffant le matériau. La courbe de $\chi_M T$ en fonction de la température est représentée sur la figure VIII.2.

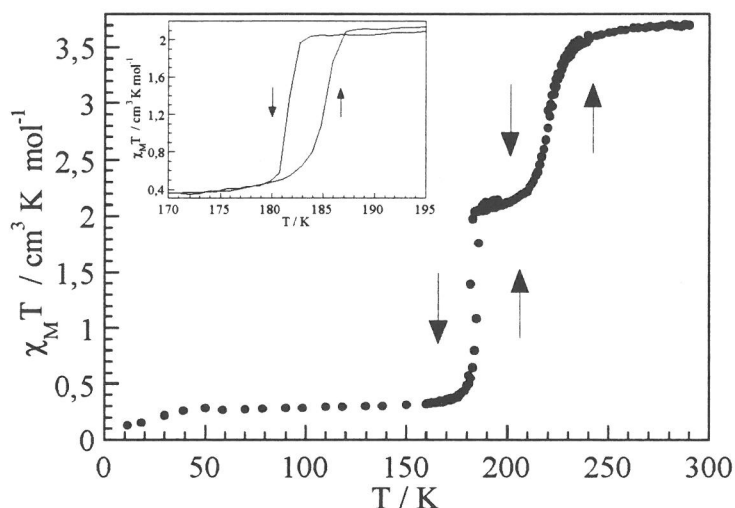


Figure VIII.2 : Evolution de $\chi_M T = f(T)$ pour $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$.

A la température ambiante, $\chi_M T$ est égal à $3,70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion Fe(II) HS . Au fur et à mesure que la température diminue, $\chi_M T$ reste constant puis chute progressivement après 240 K pour atteindre $2,22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 209 K qui se trouve proche de la valeur attendue pour la transition de la moitié des ions Fe(II) . Ensuite, $\chi_M T$ reste constant sur un intervalle de température d'environ 20 K. Puis vers 184 K, $\chi_M T$ chute brutalement dans l'intervalle de 3 K pour atteindre $0,26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 60 K qui correspond à un état BS pour l'ion Fe(II) . Lorsque l'on réchauffe le matériau, $\chi_M T$ ne suit pas le même chemin pour la transition autour de 183 K où une boucle d'hystérésis d'une largeur de 3 K est observée, comme on peut le voir en encart sur la figure VIII.2. On est donc en présence d'une transition $\text{HS} \leftrightarrow \text{BS}$ se produisant en deux étapes avec un palier d'une largeur de 20 K.

Afin d'évaluer les températures de transition de manière très précise, nous avons déterminé les maxima de la dérivée première du produit $\chi_M T$ en fonction de la température $d(\chi_M T)/dT = f(T)$ qui est représentée sur la figure VIII.3. Pour la première transition, se produisant à haute température, $T_{1/2}$ est égal à 222 K alors que pour la transition abrupte, avec effet d'hystérésis, on a $T_{1/2\downarrow} = 182 \text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 185 \text{ K}$. La largeur à mi-hauteur des pics associés à cette dernière transition est de $1,74(4) \text{ K}$ qui est comparable aux $0,8 \text{ K}$ trouvés pour $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]^{12}$, l'archétype en matière de TS très abrupte du Fe(II) .

L'étude des propriétés magnétiques de ce composé sous pression n'a pu malheureusement être effectuée car l'application d'une faible pression entraîna une détonation, attribuée à la présence de l'anion perchlorate.

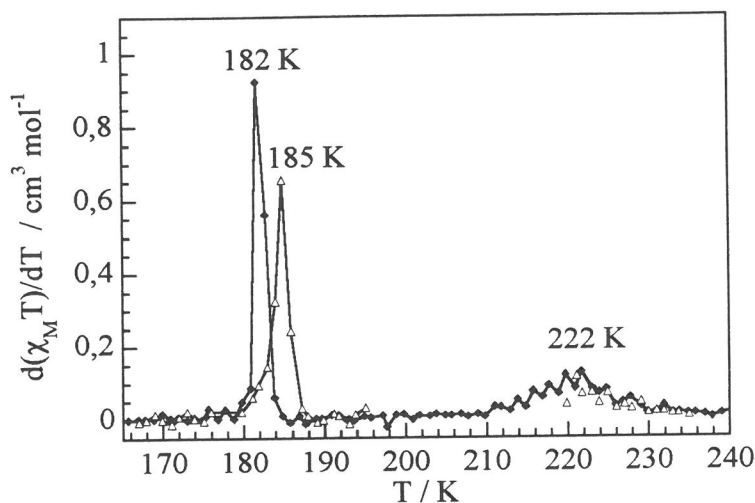


Figure VIII.3 : Dérivée première du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$. (Les points \diamond ont été obtenus en mode de refroidissement alors que les points Δ ont été obtenus en mode de chauffage).

VIII.1.2. Etude calorimétrique

La mesure DSC du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ a été effectuée sur l'intervalle 104 - 298 K en mode de refroidissement et de chauffage, à la vitesse de 2 K min^{-1} sous une atmosphère d'hélium gazeux. Les courbes DSC tirées de cette étude sont représentées sur la figure VIII.4.

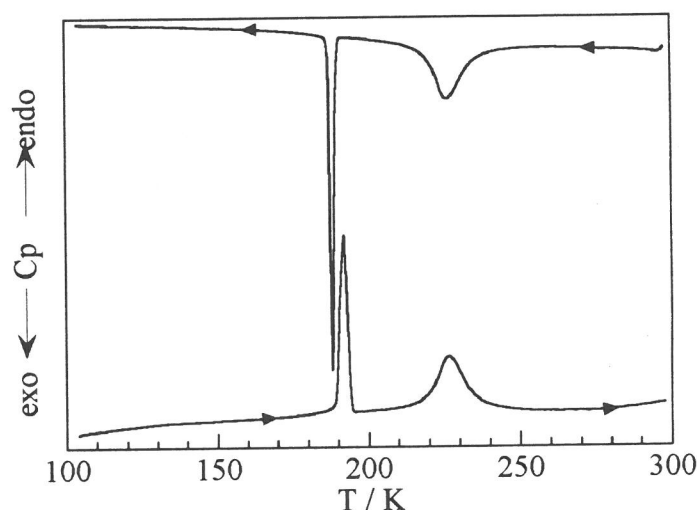


Figure VIII.4 : Courbe DSC de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$. Les flèches indiquent le mode de variation de la température qui a été utilisé.

Lorsqu'on refroidit le matériau, deux pic exothermiques sont observés. Un premier pic assez large commence à se former à partir de 250 K et a son maximum à $T_{1/2} = 226 \pm 0,1 \text{ K}$. Un second pic très abrupt commence à 190 K, et a son maximum à $T_{1/2} = 188 \text{ K} \pm 0,1 \text{ K}$. Ce pic peut être attribué à une transition du premier ordre. Lorsqu'on réchauffe le matériau, deux pics endothermiques d'allure identique sont observés. Le premier commence à augmenter à partir

de 189 K, son maximum étant situé à $T_{\frac{1}{2}}^{\uparrow} = 192 \pm 0,1$ K alors que le second pic qui débute à 214 K, a son maximum à $T_{\frac{1}{2}} = 226 \pm 0,1$ K.

L'existence de deux pics, l'un étant très abrupt alors que le second est beaucoup plus large, séparés par un intervalle de 19 K, est en parfait accord avec les deux transitions détectées par mesures magnétiques. Les différences observées entre les températures de transition tirées des mesures magnétiques et de DSC proviennent du fait que cette dernière est une mesure de balayage alors que la méthode magnétique ne présente pas de caractère dynamique.

Le changement d'enthalpie associé à la TS très abrupte a été évalué à $5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ alors que celui associé à la TS plus douce se trouve être de $6,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ceci conduit à un changement total d'enthalpie, $\Delta H = 12,2 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le changement d'entropie associé à la transition abrupte vaut $30,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ alors que celui associé à la transition plus graduelle vaut $28,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui donne un changement d'entropie total pour les deux transitions de $58,8 \pm 0,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ce changement d'entropie a été déterminé en considérant les températures de transition moyennes issues des données DSC (190 K et 226 K) pour les deux transitions à plus basse et à plus haute température. Comme attendu, cette valeur est beaucoup plus élevée que la variation d'entropie résultant du changement d'état de spin ($\Delta S_{\text{el}} = 13,38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Cet excès peut être attribué principalement à une contribution vibrationnelle ($\Delta S_{\text{vib}} = 45,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) qui provient en majorité des changements dans les modes d'élongation et de déformation de la sphère de coordination.

VIII.1.3. Structure cristalline à trois températures

La structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ a été résolue à trois températures : dans l'état HS à 260 K, sur le plateau à 190 K, et enfin dans l'état BS à 150 K. Nous détaillerons dans un premier temps la structure dans l'état HS. Ensuite, nous préciserons la présence ou l'absence, d'une éventuelle transition de phase cristallographique et les principaux changements observés pour les deux autres structures.

VIII.1.3.1. Structure à 260 K

Un monocristal incolore sous la forme d'une plaquette hexagonale de dimensions $0,45 \times 0,225 \times 0,05 \text{ mm}$ a été sélectionné en vue d'une analyse radiocristallographique et monté sur un diffractomètre STOE IPDS. Le composé cristallise dans un système rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}$ (n° 148) avec les paramètres de maille suivants : $a = 10,9708(8) \text{ \AA}$, $c = 35,517(4) \text{ \AA}$, $V = 3702,0(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$. L'affinement de la structure a convergé vers les paramètres suivants : $R(F) = 0,040$ et $wR(F^2) = 0,045$. D'autres détails concernant les données expérimentales de l'étude RX ainsi que les positions atomiques sont donnés dans les annexes.

Description de la structure

L'analyse par diffraction des RX a révélé la présence de deux ions Fe(II) différents, que l'on notera Fe1 et Fe2. Les longueurs et les angles de liaisons avec le Fe(II) sont donnés dans

le tableau VIII.4. On trouvera toutes les autres distances et angles dans les annexes. Une projection de la sphère de coordination du Fe1 sur le plan (*ab*) est représentée sur la figure VIII.5.

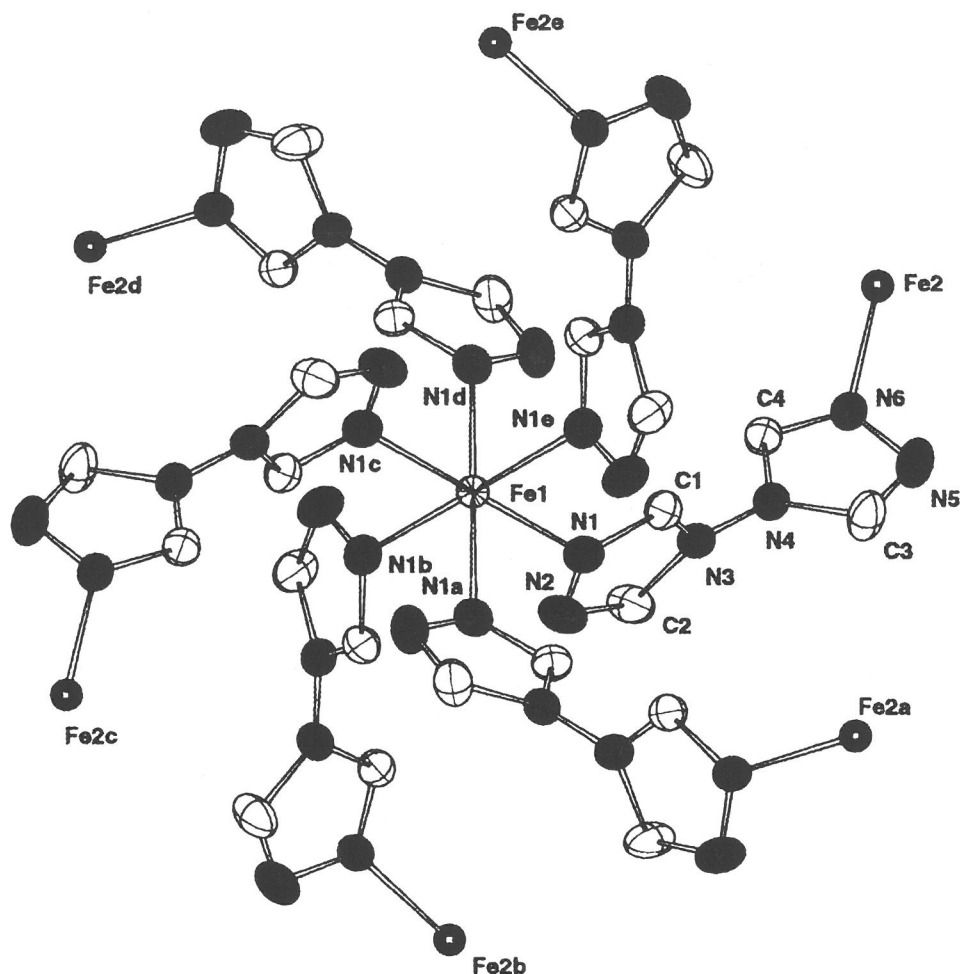


Figure VIII.5 : Sphère de coordination du Fe1 sur le plan (*ab*). (Les atomes d'hydrogène ainsi que les anions perchlorate ont été omis. Les atomes marqués d'une lettre sont générés par les opérations de symétrie suivantes a : $x-y, x, -z$; b : $y, -x+y, -z$; c : $-y, x-y-1, z$; d : $y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3$; e : $-x+y+1, -x+1, z$).

L'ion Fe1, qui se situe sur un axe d'ordre 3, est entouré par six atomes d'azote N1 provenant de six ligands bis-triazole, qui forment un environnement octaédrique de type FeN_6 . Les angles de liaisons N – Fe1 – N sont de $90,8(1)^\circ$ et de $89,2(1)^\circ$ alors que la distance Fe1 – N1 est de $2,161(3)$ Å. Cette dernière valeur est typique d'un ion Fe(II) dans l'état HS. Elle se trouve dans l'intervalle de $2,16 - 2,29$ Å donné pour les distances Fe – N pour les composés du Fe(II) HS avec des ligands 1,2,4-triazole⁸. Chaque btr est relié à un autre atome de Fe(II), le Fe2, par l'intermédiaire des atomes d'azote N1'. L'ion Fe1 est donc entouré par six ions Fe2 et *vice versa*. Le pont entre les ions métalliques adjacents est donc établi par un seul bis-triazole, comme on peut le voir sur les figures VIII.5. et VIII.6. La distance entre ces ions est de $8,67$ Å.

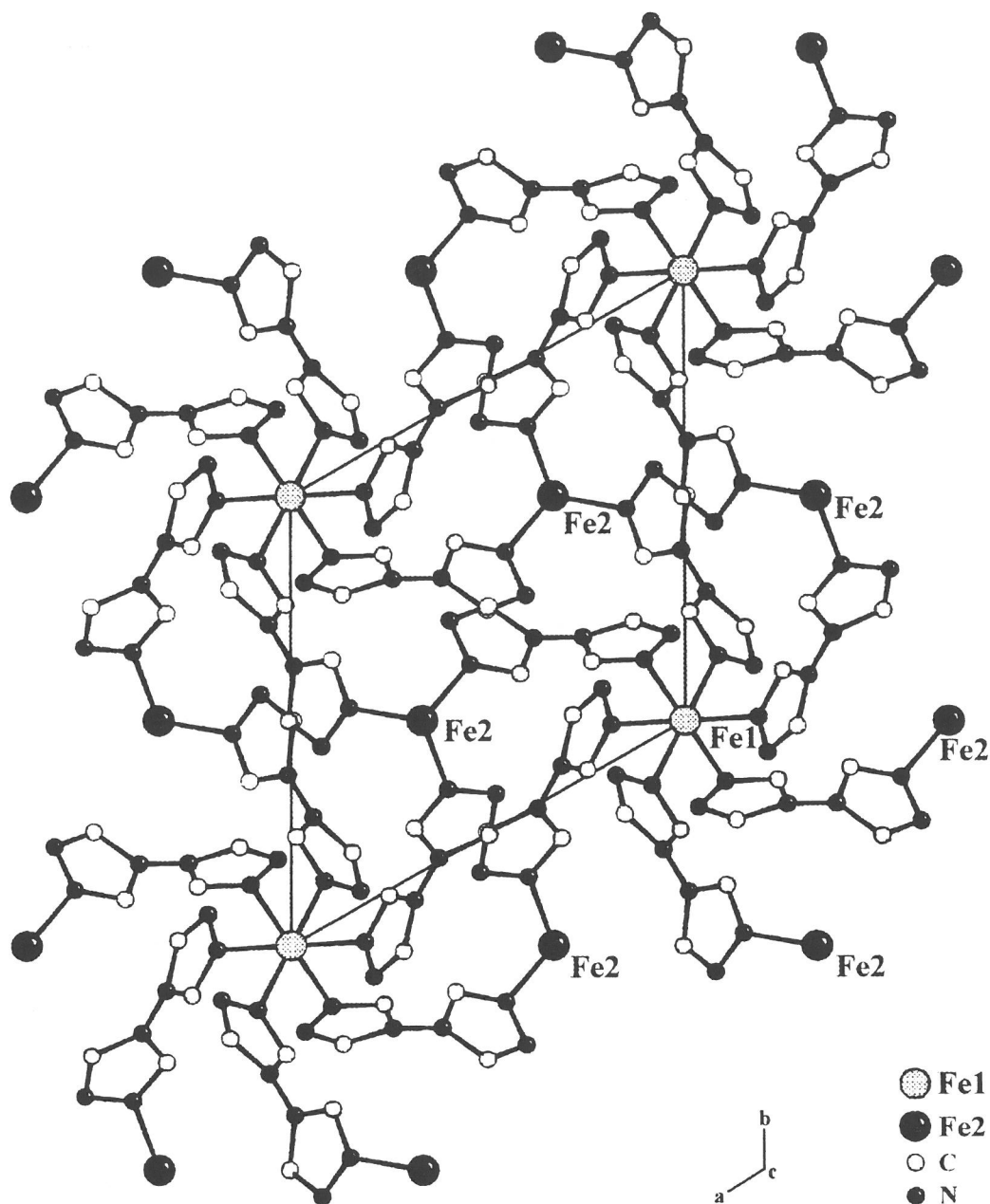


Figure VIII.6 : Projection de la structure cristalline sur le plan (*ab*). (Les atomes d'hydrogène ainsi que les anions perchlorates ont été omis).

La longueur de liaison Fe2 – N6 est de 2,164(3) Å. Elle indique un ion Fe(II) dans l'état HS. Elle est quasiment égale à la distance Fe – N de 2,168(4) Å trouvée pour le composé à TS avec le ligand btr, $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCSe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'état HS⁷. Bien que cette distance Fe2 – N6 soit très proche de celle observée pour le Fe1, le site du Fe2 est cristallographiquement différent. Il est plus distordu avec des angles N – Fe2 – N de 91,5(1)° et 88,5(1)°. Cette distorsion du site du Fe2 se traduit également par la légère inégalité des angles Fe(2)-N(6)-N(5) et Fe(2)-N(6)-C(4) (126,8(2)° et 123,5(3)°) alors que les angles Fe(1)-N(1)-N(2) et Fe(1)-N(1)-C(1) sont tous deux égaux à ~ 122° (cf. tableau VIII.4).

L'arrangement de la structure est tridimensionnel. La figure VIII.7 montre une vue de la structure sur le plan (*ac*). La projection sur le plan (*bc*) est strictement similaire.

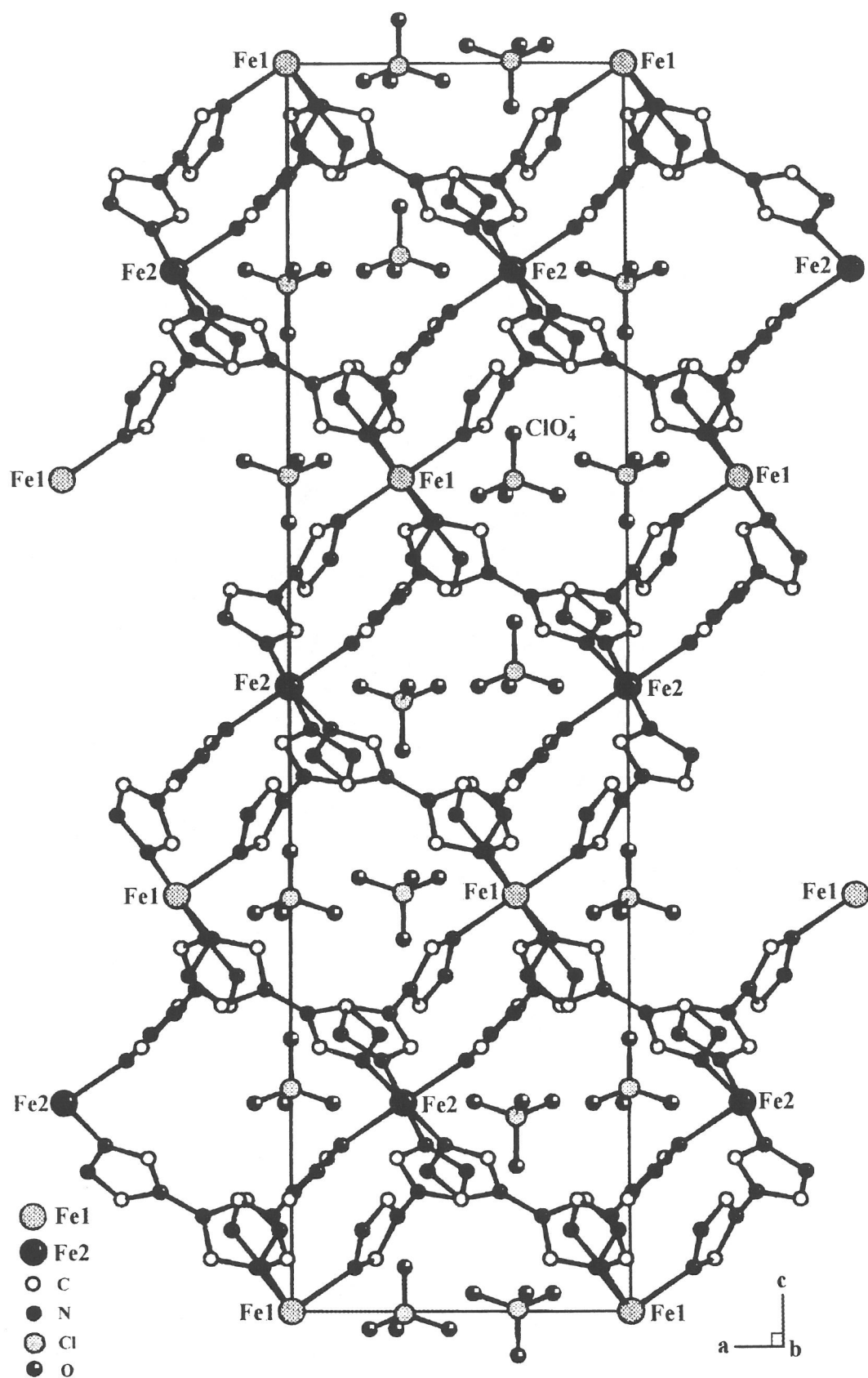


Figure VIII.7 : Projection de la structure cristalline sur le plan (ac). (Les atomes d'hydrogène ont été omis).

L'angle entre les plans moyens passant par les deux cycles 1,2,4-triazole d'un même btr a été évalué à $77,35^\circ$.

La structure est stabilisée par la présence d'un réseau de liaisons hydrogène très important entre les contre-anions perchlorate non-coordinés et les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone des cycles 1,2,4-triazole. L'orientation particulière des atomes d'oxygène de ces anions, localisés près des atomes de carbone des cycles triazole, comme on peut le voir sur la figure VIII.7, indique ce type d'interactions. La figure VIII.8 montre l'environnement des anions perchlorate à 260 K, alors que le tableau VIII.3 donne des indications sur les liaisons hydrogène aux trois températures étudiées.

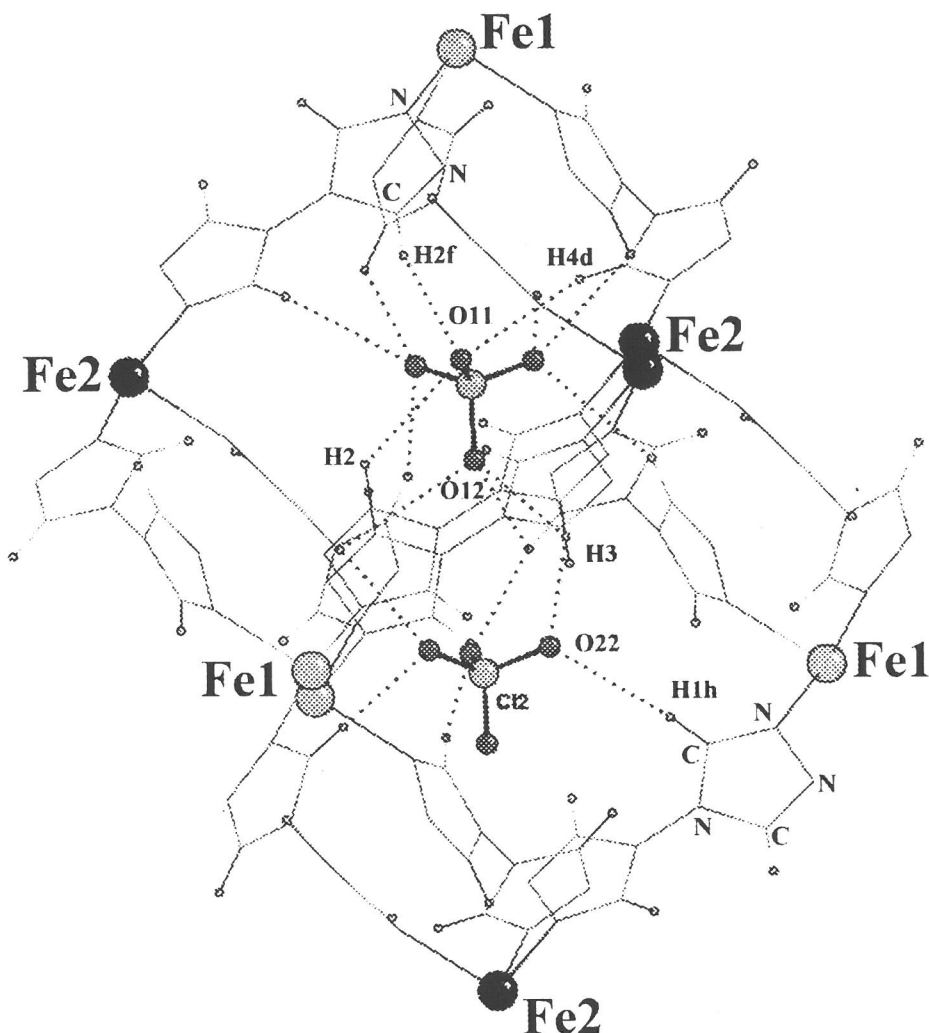


Figure VIII.8 : Vue des interactions intermoléculaires par liaisons hydrogène pour les anions perchlorate à 260 K.

Deux types d'enchaînements ont été trouvés. Des enchaînements courts du type $\text{Fe} - \text{N} - \text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ pour les perchlorate les plus proches des ions Fe(II) , et des enchaînement longs du type $\text{Fe} - \text{N} - \text{N} - \text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$, pour les liaisons hydrogène les plus éloignées des ions Fe(II) .

D – H \cdots A	T (K)	D – H	H \cdots A	D– H \cdots A
C – H(1 ^h) \cdots O(22)	260	0,95(5)	2,69(5)	170,0(36)
	190	0,95(5)	2,66(5)	171,7(36)
	150	0,93(6)	2,57(6)	167,2(44)
C – H(3) \cdots O(22)	260	0,96(5)	2,57(6)	164,6(41)
	190	0,89(5)	2,61(5)	162,3(41)
	150	0,92(6)	2,55(6)	162,2(50)
C – H(3) \cdots O(12)	260	0,96(5)	3,04(5)	93,8(33)
	190	0,89(5)	2,83(5)	108,4(35)
	150	0,92(6)	2,87(6)	107,4(42)
C – H(2) \cdots O(11) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$	260	0,95(5)	2,69(4)	112,7(32)
	190	0,97(5)	2,66(5)	108,7(34)
	150	0,81(8)	2,93(8) 2,75(8)	96,8(61) 107,4(63)
C – H(2 ^f) \cdots O(11) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$	260	0,95(5)	3,02(5)	135,5(33)
	190	0,97(5)	2,89(5)	134,1(36)
	150	0,81(8)	2,88(8) 2,92(9)	155,5(68) 137,4(67)
C – H(4 ^d) \cdots O(11) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$	260	0,92(5)	3,00(5)	156,9(39)
	190	0,96(5)	2,82(5)	158,6(37)
	150	1,00(7)	2,51(6) 2,92(9)	132,0(46) 160,2(47)

Tableau VIII.3 : Comparaison des distances (Å) et angles (°) pour les liaisons hydrogène. (Les atomes marqués d'une lettre sont générés par les opérations de symétrie suivantes : f : -x+2/3, -y+1/3, -z+1/3 ; g : -y+1, x-y, z ; h : -x+1, -y, -z. Les écarts types sont donnés entre parenthèses).

Contrairement aux autres composés de coordination avec le ligand btr, aucun contact intermoléculaire de type OH \cdots O (absence de molécules d'eau coordonnées) ou de type NH \cdots O n'est observé. L'arrangement stérique imposé par la taille des anions perchlorate doit être responsable de ce comportement, car même le composé bidimensionnel [Mn(btr)₂(H₂O)₂](NO₃)₂·2H₂O, qui possède également un anion non-coordiné n'a pas révélé d'interaction CH \cdots O⁴. On ne peut malheureusement rien dire du composé [Co(btr)₃](CF₃SO₃)₂ car les contre-anions ne purent être localisés⁸. Cependant, il est clair que ces liaisons hydrogène doivent jouer un rôle majeur sur l'orientation des cycles triazole et par conséquent sur les distorsions observées pour les deux sites de coordination.

VIII.1.3.2. Structure à 190 K

La structure a également été résolue à 190 K. Le groupe spatial $R\bar{3}$ est conservé. Les paramètres de maille obtenus sont les suivants : $a = 10,9379(8)$ Å, $c = 34,555(3)$ Å, $V = 3580,2(4)$ Å³, $Z = 6$. La modification la plus importante est de 3,3 % pour le paramètre a et le volume de la maille. L'affinement de la structure a convergé vers les paramètres : $R(F) = 0,038$

et $wR(F^2) = 0,042$. On trouvera tous les détails concernant les données expérimentales de cette étude, et les positions atomiques dans les annexes. La distance Fe1 – N diminue légèrement à 2,151(3) Å, mais cette valeur indique toujours un état HS pour l'ion Fe1. Les angles N(1) – Fe(1) – N(1) ne varient pas par rapport à ceux trouvés à 260 K. Ceci nous indique que le caractère assez régulier de l'octaèdre autour du Fe1 est conservé à 190 K. En revanche, la longueur de liaison Fe2 – N6 diminue fortement pour atteindre 2,007(3) Å. Cette valeur est caractéristique d'un ion Fe(II) dans l'état BS. Le site du Fe2 devient assez régulier dans l'état BS à 190 K, ce qui se traduit par des angles N(6) – Fe(2) – N(6) de 90,9(1)° et 89,1(1)°, et par une similarité entre les angles Fe(2) – N(6) – N(5) et Fe(2) – N(6) – C(4) (125,0(2)° et 126,0(3)°).

De cette comparaison des longueurs de liaison des deux sites, on peut conclure que la première transition détectée par mesures magnétiques autour de 220 K, correspond à celle de l'ion Fe2. La distance Fe – Fe diminue de 0,12 Å pour atteindre 8,55 Å à 190 K.

VIII.1.3.3. Structure à 150 K

La structure cristalline a également été résolue à 150 K, après avoir refroidi très lentement le monocristal jusqu'à cette température. L'affinement a convergé vers les paramètres suivants : $R(F) = 0,072$ et $wR(F^2) = 0,079$. Il n'y a pas de changement de groupe d'espace, le groupe $R\bar{3}$ étant conservé. Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 10,030(1)$ Å, $c = 33,008(4)$ Å, $V = 3477,5(4)$ Å³, $Z = 6$. Le changement le plus important est observé pour le paramètre a , qui diminue de 8,3 %, alors que le volume de la maille ne diminue que de 2,86 %. Au total, la diminution de volume observée est de ~ 6 %. Elle coïncide exactement avec la valeur obtenue pour le composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ¹³.

La distance Fe2 – N6 diminue légèrement, mais surtout la distance Fe1 – N1 est maintenant de 1,987(5) Å. Cette distance coïncide avec un état BS pour l'ion Fe1. Cette valeur est légèrement plus faible que la longueur de liaison Fe2 – N6 dans l'état BS. L'ion Fe1 se trouve désormais dans un octaèdre parfaitement régulier avec des angles N(1) – Fe(1) – N(1) de 89,9(2)° et 90,1(2)°, et une égalité parfaite pour la paire d'angles Fe(1) – N(1) – N(2) et Fe(1) – N(1) – C(1). De manière surprenante, l'octaèdre autour du Fe2, qui avait été trouvé légèrement distordu à 260 K, puis assez régulier à 190 K, redevient légèrement distordu à 150 K, avec des valeurs pour les angles N – Fe2 – N quasiment identiques à celles trouvées à 260 K. Les distances Fe – Fe à 150 K diminuent de nouveau de 0,13 Å pour atteindre 8,42 Å. La diminution observée pour la distance Fe – N de 0,17 Å correspond aux valeurs données dans la littérature pour les composés à TS du Fe(II)¹⁴.

Les longueurs et angles de liaisons avec les ions Fe(II), ainsi que les distances Fe – Fe, obtenues aux trois températures d'étude sont récapitulées dans le tableau VIII.4.

	T = 260 K	T = 190 K	T = 150 K
Fe _i – Fe _j (i, j = 1,2)	8,67	8,55	8,42
Fe(1) – N(1)	2,161(3)	2,15(3)	1,987(5)
Fe(2) – N(6)	2,164(3)	2,007(3)	1,994(5)
N(1) – Fe(1) – N(1 ^a)	90,8(1)	90,7(1)	89,9(2)
N(1) – Fe(1) – N(1 ^b)	89,2(1)	89,3(1)	90,1(2)
N(6) – Fe(2) – N(6 ^c)	91,5(1)	90,9(1)	91,4(2)
N(6) – Fe(2) – N(6 ^d)	88,5(1)	89,1(1)	88,6(2)
Fe(1) – N(1) – N(2)	122,3(2)	122,7(2)	124,4(4)
Fe(1) – N(1) – C(1)	121,9(2)	121,7(3)	124,4(4)
Fe(2) – N(6) – N(5)	126,8(2)	125,0(2)	125,7(4)
Fe(2) – N(6) – C(4)	123,5(4)	126,0(3)	125,4(4)

Tableau VIII.4 : Vue synoptique des distances Fe – Fe (Å) et des distances (Å) et angles de liaisons (°) avec le Fe(II) aux trois températures d'étude : 260 K, 190 K et 150 K.

VIII.1.4. Etude de spectroscopie Mössbauer

La transition de spin en deux étapes a également été suivie par spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe en mode de refroidissement dans la gamme de température 293 - 80 K. L'étude a été menée sur un échantillon broyé, pour éviter tout effet de texture sur les spectres. Comme il est bien connu que le régime de TS peut être fortement influencé par un tel traitement¹⁵⁻¹⁷, il a été vérifié au préalable que le comportement de TS du composé broyé était bien similaire à celui obtenu sur monocristal. Quelques spectres Mössbauer représentatifs à plusieurs températures sont montrés à la figure VIII.9. Les valeurs des paramètres Mössbauer qui proviennent de l'affinement par la méthode des moindres-carrés sont données dans la table VIII.5.

Le spectre Mössbauer à 293 K n'est constitué que d'un seul doublet, avec un déplacement isomérique (δ) de 1,008(1) mm s⁻¹ et un éclatement quadrupolaire (ΔE_Q) de 0,945(1) mm s⁻¹. Ces paramètres sont typiques d'un ion Fe(II) dans l'état HS. A 270 K, un deuxième doublet HS apparaît avec δ égal à 1,016(1) mm s⁻¹ et ΔE_Q égal à 0,906(2) mm s⁻¹. On notera HS(1) et HS(2) les doublets possédant la valeur de ΔE_Q la plus élevée et la plus faible respectivement (ΔE_Q (HS(1)) > ΔE_Q (HS(2))). La présence de ces deux doublets HS se voit clairement sur le spectre à 260 K de la figure VIII.9. A cette même température, un autre doublet ayant des paramètres Mössbauer beaucoup plus faibles est détecté (cf. tableau VIII.5).

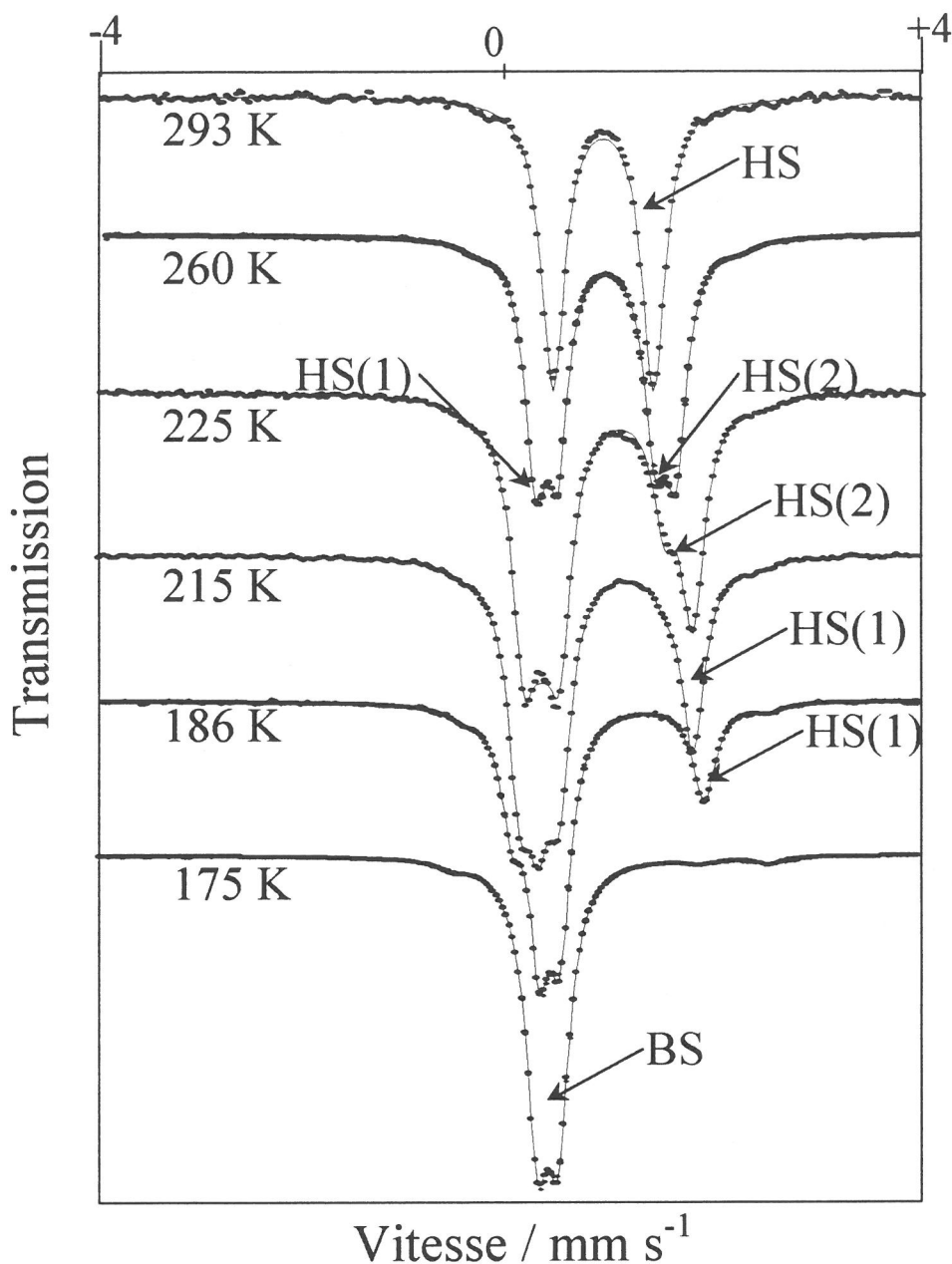


Figure VII.9 : Spectres Mössbauer de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ en fonction de la température.

Ils correspondent à un état BS pour l'ion $\text{Fe}(\text{II})$, indiquant le début de la TS à cette température. A 225 K, le doublet HS(2) voit son intensité diminuer de moitié alors qu'à 215 K, il a presque totalement disparu. Ceci indique que la transition concerne le site du $\text{Fe}(\text{II})$ correspondant au doublet HS(2), en l'occurrence le Fe2, comme cela a été montré par diffraction des rayons X à 190 K. A partir de 200 K, on n'observe plus que le doublet correspondant à l'état BS et le doublet HS(1). Ce dernier correspond au Fe1. Lorsque l'on abaisse la température, l'intensité du doublet HS(1) diminue au profit du doublet BS. A 175 K, le site du Fe1 est presque entièrement sous sa forme BS. La spectroscopie Mössbauer ne permet pas de distinguer les deux sites BS qui ont été identifiés par diffraction des rayons X à 150 K.

T (K)	HS(1)			HS(2)			BS			A _{HS} /A _{tot} (%)
	δ	ΔE _Q	Γ/2	δ	ΔE _Q	Γ/2	δ	ΔE _Q	Γ/2	
293	1,008(1)	0,945(1)	0,134(1)							100
270	1,015(1)	1,232(1)	0,120(1)	1,016(1)	0,906(2)	0,120(1)				100
260	1,023(1)	1,347(2)	0,117(1)	1,029(1)	0,937(3)	0,133(1)	0,507(3)	0,200 [*]	0,056(5)	98,60
250	1,022(1)	1,398(2)	0,135(1)	1,031(1)	0,944(3)	0,135(1)	0,463(5)	0,200 [*]	0,057(6)	96,70
240	1,023(1)	1,482(3)	0,140(2)	1,044(2)	0,958(3)	0,140(2)	0,456(7)	0,200 [*]	0,089(8)	93,40
235	1,031(1)	1,527(2)	0,132(1)	1,054(2)	0,980(3)	0,132(1)	0,48(1)	0,190 [*]	0,13(1)	89,50
230	1,029(1)	1,549(3)	0,133(2)	1,050(2)	0,984(4)	0,133(2)	0,500(8)	0,190 [*]	0,149(8)	84,30
227,5	1,040(1)	1,579(3)	0,134(2)	1,066(3)	0,988(5)	0,134(2)	0,502(6)	0,190 [*]	0,144(6)	77,90
225	1,041(1)	1,588(2)	0,132(1)	1,070(2)	1,005(4)	0,132(1)	0,505(3)	0,190 [*]	0,144(3)	71,80
222,5	1,043(1)	1,589(2)	0,133(1)	1,085(5)	0,9(1)	0,133(1)	0,50(3)	0,17(5)	0,141(4)	65,20
220	1,045(1)	1,608(2)	0,127(1)	1,09(2)	1,00(3)	0,15(5)	0,503(4)	0,187(8)	0,133(2)	59,70
217,5	1,048(1)	1,616(2)	0,127(1)	1,10(4)	0,99(8)	0,140(9)	0,508(7)	0,19(1)	0,131(1)	55,70
215	1,048(1)	1,628(1)	0,130(1)	1,1(1)	0,9(2)	0,129(9)	0,50(1)	0,19(2)	0,131(1)	53,40
210	1,047(1)	1,656(1)	0,129(1)	1,058(8)	1,09(2)	0,12(2)	0,507(1)	0,199(1)	0,128(1)	51,40
200	1,057(1)	1,730(1)	0,127(1)				0,510(1)	0,199(1)	0,123(1)	50,40
195	1,059(1)	1,761(3)	0,124(1)				0,514(1)	0,202(1)	0,118(1)	49,10
190	1,062(1)	1,796(3)	0,122(1)				0,513(1)	0,199(1)	0,117(1)	48,50
189	1,060(3)	1,807(6)	0,121(2)				0,513(1)	0,199(2)	0,119(2)	47,80
188	1,062(1)	1,812(1)	0,120(1)				0,513(1)	0,202(1)	0,120(1)	47,40
187,5	1,059(1)	1,811(2)	0,124(2)				0,517(1)	0,202(2)	0,128(2)	46,00
187,3	1,062(1)	1,817(1)	0,126(1)				0,512(1)	0,202(1)	0,126(1)	45,50
187	1,067(1)	1,826(1)	0,128(1)				0,509(1)	0,199(1)	0,126(1)	45,10
186,8	1,063(1)	1,821(1)	0,125(1)				0,514(1)	0,204(1)	0,127(1)	42,60
186,6	1,062(1)	1,820(2)	0,125(1)				0,512(1)	0,203(1)	0,130(1)	40,60
186,4	1,063(1)	1,816(1)	0,127(1)				0,510(1)	0,199(1)	0,126(1)	34,90
186,2	1,063(1)	1,813(2)	0,132(1)				0,508(1)	0,198(1)	0,128(1)	34,20
186	1,065(1)	1,816(2)	0,128(2)				0,509(1)	0,197(1)	0,126(1)	32,40
185,8	1,061(1)	1,809(2)	0,128(2)				0,510(1)	0,198(1)	0,128(1)	30,60
185,6	1,065(2)	1,806(3)	0,124(2)				0,506(1)	0,192(1)	0,122(1)	28,70
185,4	1,063(1)	1,817(2)	0,131(2)				0,508(1)	0,196(1)	0,124(1)	27,60
185,1	1,066(1)	1,813(2)	0,129(2)				0,508(1)	0,196(1)	0,123(1)	26,70
184,7	1,064(1)	1,813(3)	0,129(2)				0,510(1)	0,197(1)	0,125(1)	23,70
184,2	1,062(2)	1,804(4)	0,143(3)				0,511(1)	0,198(1)	0,126(1)	20,30
183,6	1,065 [*]	1,8 [*]	0,158(9)				0,511(1)	0,199(1)	0,128(1)	9,20
182,9	1,065 [*]	1,8 [*]	0,17(1)				0,512(1)	0,200(1)	0,127(1)	7,40
182	1,059 [*]	1,8 [*]	0,17(2)				0,512(1)	0,199(1)	0,125(1)	6,10
180	1,059 [*]	1,8 [*]	0,15(2)				0,507(1)	0,196(1)	0,121(1)	4,40
175	1,059 [*]	1,8 [*]	0,21(3)				0,510(1)	0,197(1)	0,128(1)	3,50
170	1,059 [*]	1,8 [*]	0,28(5)				0,514(1)	0,196(1)	0,131(1)	2,80
160	1,059 [*]	1,8 [*]	0,19(5)				0,516(1)	0,195(1)	0,131(1)	1,82
140	1,059 [*]	1,8 [*]	0,250				0,513(1)	0,191(1)	0,129(1)	0,51
120							0,522(1)	0,193(1)	0,13(1)	0
100							0,525(1)	0,191(1)	0,133(1)	0
80							0,530(1)	0,190(1)	0,136(1)	0

^{*} Paramètre fixé pendant l'affinement.

Tableau VIII.5 : Paramètres Mössbauer (mm s⁻¹) pour [Fe(btr)₃](ClO₄)₂.

L'évolution de la fraction molaire HS en fonction de la température est représentée sur la figure VIII.10. De 293 K à 270 K, tous les ions Fe(II) sont dans l'état HS ($x_{\text{HS}} = 1$). Une transition graduelle est dans un premier temps observée ($T_{1/2} = 226$ K) jusqu'à 200 K où la fraction HS atteint un plateau. Elle est alors égale à 0,5, ce qui correspond à la transition de la moitié des ions Fe(II). Enfin, une transition très abrupte est observée ($T_{1/2} = 185$ K). La

transition est complète à haute température comme à basse température. L'allure de la courbe est analogue à celle qui a été obtenue par mesures magnétiques et les températures de transition trouvées sont en bon accord.

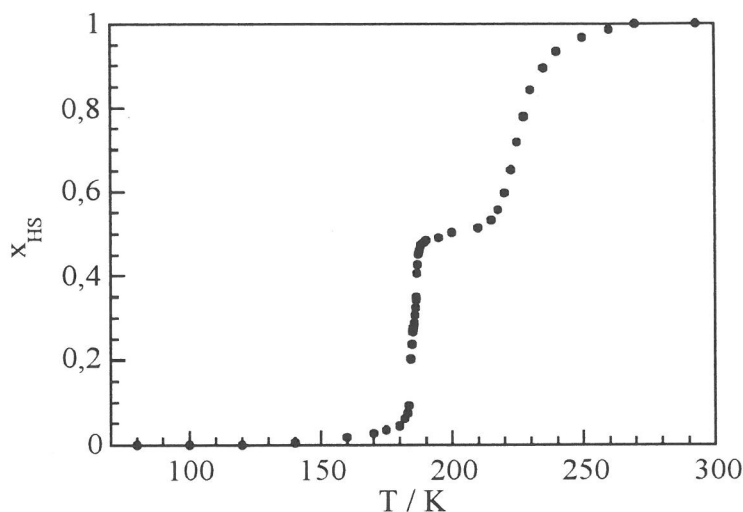


Figure VIII.10 : Evolution de la fraction haut-spin (x_{HS}) en fonction de la température pour $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ en mode de refroidissement.

VIII.2. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$

La dépendance en température des propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$ a été mesurée sur l'intervalle 290 - 6 K. La courbe de $\chi_M T$ en fonction de la température est représentée sur la figure VIII.11. A la température ambiante, $\chi_M T$ est égal à $2,94 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Cette valeur qui correspond à l'état HS pour l'ion $\text{Fe}(\text{II})$, indiquerait la présence d'une fraction d'ions $\text{Fe}(\text{II})$ BS. Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ reste constant puis en dessous de 190 K, diminue graduellement jusqu'à 60 K où il se stabilise à une valeur de $1,62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ qui se trouve proche de la valeur attendue pour la transition de la moitié des ions $\text{Fe}(\text{II})$. Enfin, en dessous de 30 K, une deuxième chute de $\chi_M T$ est observée pour atteindre $1,28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 5,6 K. Au chauffage, la même transition est détectée indiquant que ce matériau ne présente pas d'effet d'hystérésis. La température de transition trouvée est de 150 K.

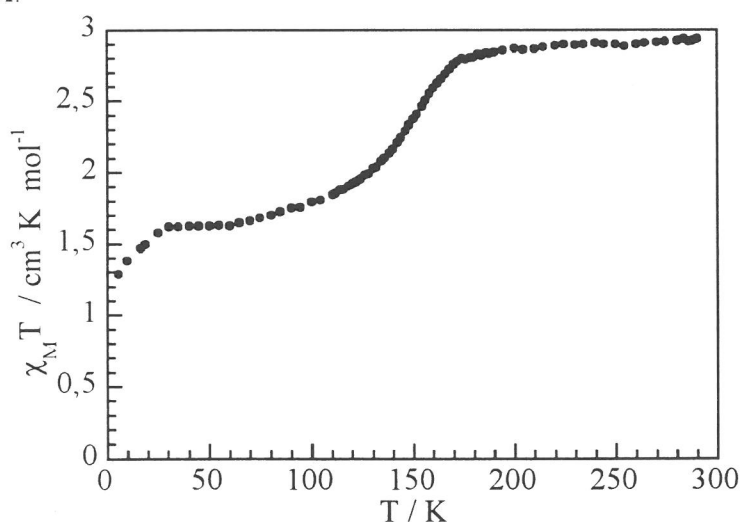


Figure VIII.11 :
Graphe de $\chi_M T = f(T)$
pour $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$.

VIII.3. Discussion et conclusion

L'utilisation du ligand btr a fournit un nouvel exemple de composé supramoléculaire à transition de spin du Fe(II). Les exemples de composés de ce type sont rares, et $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ est à notre connaissance le premier à posséder une structure tridimensionnelle. Une telle structure avait déjà été résolue dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ pour un composé du Fe(II) avec un ligand bis-triazole¹⁸. Cependant, ce composé de formule $[\text{Fe}(\text{bte})_3](\text{BF}_4)_2$, avec bte = 1,2-bis(1,2,4-triazole-1-yl)éthane, reste dans l'état HS même à 4 K.

La coordination bidente du btr par les atomes d'azote N1 et N1', qui avait été rencontrée jusqu'à présent pour tous les composés de coordination avec ce ligand, est retrouvée pour $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$. Elle pourrait ainsi s'avérer générale à ce triazole. La géométrie moléculaire du ligand btr qui est généralement peu affectée par la coordination, révèle une variation conformationnelle. L'angle de torsion autour de la liaison centrale N4 – N4' passe de 91,9° pour la molécule à l'état libre² à 77,35 ° pour notre composé (260 K).

Les études sur les TS se produisant en deux étapes ont connu un regain d'intérêt ces dernières années. La première transition de ce type fut découverte sur le composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ¹⁹. Sa structure indiqua que les ions Fe(II) occupaient des positions équivalentes¹³. L'origine de cette transition en deux étapes fut attribuée à des interactions à courtes distances²⁰. Ces interactions furent mises en évidence par le fait qu'un faible apport de zinc(II) dans le matériau (10%), ou une faible pression appliquée (1 kbar), suffisaient à supprimer le plateau entre les deux transitions (~8 K) et conduisaient alors à une transition graduelle²¹. Un peu plus tard, J. P. Tuchagues et ses collaborateurs mirent en évidence un autre exemple de TS en deux étapes^{22,23}. Un large plateau de 25 K fut observé entre les deux transitions^{22,24}. Le premier exemple de composé polynucléaire présentant une TS en deux étapes fut découvert pour le composé binucléaire $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$ avec bt = 2,2'-bi-2-thiazoline et bpym = 2,2'-bipyrimidine²⁵. Plusieurs traitements théoriques furent utilisés pour rendre compte de ces comportements²⁶. Parmi eux, la méthode Monte-Carlo s'est avérée un excellent moyen pour modéliser ces transitions en deux étapes^{27,28}.

Les mécanismes invoqués pour ces transitions ne peuvent être appliqués à $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$. Dans ce composé, les ions Fe(II) occupent des sites cristallographiquement différents, qui présentent des transitions successives avec des températures de transition différentes (222 K et 182 K). La diffraction des RX ainsi que la spectroscopie Mössbauer ont montré que cette transition en deux étapes n'est pas due à la transition simultanée des deux sites de Fe(II), donnant un effet moyen, mais bien à la transition d'un site de Fe(II), suivi de la transition d'un autre site de Fe(II).

Une situation analogue a été observée pour les composés $[\text{Fe}(\text{mtz})_6]\text{X}_2$ (BF_4^- , ClO_4^-) avec mtz = 1-méthyltétrazole, où les atomes de Fe(II) occupent deux sites notés A et B, légèrement différents d'un point de vue cristallographique²⁹. Le site A présente une TS du HS → BS en dessous de 100 K, alors que le site B reste dans l'état HS, même autour de 10 K³⁰⁻³². Le composé $[\text{Fe}(\text{etz})_6](\text{BF}_4)_2$ avec etz = 1-éthyltétrazole possède également deux sites différents³³. Alors que le site B reste dans l'état HS jusqu'à 10 K, une transition des deux tiers des ions Fe(II) est observée, contrairement à la transition d'un Fe(II) sur deux qui se produit

pour les composés $[\text{Fe}(\text{mtz})_6]\text{X}_2$ (BF_4^- , ClO_4^-)³⁰⁻³². Enfin, la transition en deux étapes observée pour $[\text{Fe}_{0,35}\text{Ni}_{0,65}(\text{mtz})_6](\text{ClO}_4)_6$, en mode de chauffage, après refroidissement jusqu'à 60 K, fut également attribuée à la présence de deux sites de Fe(II) différents³⁴.

Pour revenir à notre composé, la TS du site Fe2 intervient de façon graduelle et n'est pas accompagnée d'une transition de phase cristallographique, comme attendu^{35,36}. Autour de 200 K, un plateau d'une largeur de 20 K est observé. Sur ce palier, coexistent 50 % d'espèces BS et 50 % d'espèces HS, tous les sites du Fe2 étant convertis dans l'état BS. La TS du site Fe1 se produit en revanche de façon très abrupte, dans l'intervalle de quelques degrés, avec une hystérésis thermique de 3 K, confirmée par mesures magnétiques et calorimétriques. Cette transition n'est pas associée à un changement de phase cristallographique, et le groupe d'espace $R\bar{3}$ est conservé à 150 K et 190 K. On peut donc affirmer que cette faible hystérésis est due à des effets coopératifs.

La valeur de l'entropie totale associée à la transition de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ est égale à $58,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Elle est supérieure à celle des composés monomériques $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ($\Delta S = 50, 59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)³⁷ et $[\text{Fe}(\text{5-NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10))]$ ($\Delta S = 42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)²⁴, où 5-NO₂-sal-N(1,4,7,10) = 2,2'-(2,5,8,11-tetraazadodéca-1,11-diène-1,12-diyl)4-nitrophénolato, qui présentent également une TS en deux étapes. Elle est pourtant assez proche des valeurs trouvées pour les chaînes linéaires à TS avec le 4-amino-1,2,4-triazole, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta S = 60 \text{ J K mol}^{-1}$)³⁸ et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ($\Delta S = 66 \text{ J K mol}^{-1}$)^{39,40}. Ceci indique le caractère coopératif pour la présente transition. Toutefois, elle reste inférieure à celle trouvée pour le composé polymérique à TS $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta S = 76,4 \text{ J K mol}^{-1}$)⁴¹.

Le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$ présente une TS graduelle, la moitié des ions Fe(II) passant dans l'état BS. La variation de l'anion influence donc de manière prononcée le régime de transition observé pour $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$. La structure de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$ doit être moins dilatée que celle de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ car l'anion introduit est de taille inférieure. L'on peut supposer que l'anion tétrafluoroborate stabilise la structure par liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène des ligands triazole, comme cela a été montré pour son homologue perchlorate. Cette contraction doit avoir une influence sur le fait que des ions Fe(II) ne présentent plus de TS, retrouvant ainsi la situation observée pour $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^{8,9}. On peut penser que deux sites du Fe(II) sont présents dans ce composé. Le premier doit subir la transition HS → BS, alors que le second doit rester dans l'état HS sur tout l'intervalle de température.

La présente étude nous a indiqué que l'augmentation de la dimensionnalité dans ces composés polymériques n'était pas nécessairement associée à une augmentation notable de la coopérativité. D'autres facteurs entrent en ligne de compte, tels que le type de ponts entre les sites actifs ou encore les distances entre les ions Fe(II). Ces différentes caractéristiques seront illustrées plus avant au chapitre X. Toutefois, le but initial a été atteint : **un composé à TS possédant une structure tridimensionnelle** a été préparé et caractérisé structurellement dans trois états magnétiques, différents.

RÉFÉRENCES

- (1) J. G. Haasnoot, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* **1979**, 34b, 1500.
- (2) P. Domiano, *Cryst. Struct. Comm.* **1977**, 6, 503.
- (3) M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, F. Ugozzoli, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, 124, 509.
- (4) W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, R. A. G. De Graaff, H. A. Nieuwenhuis, D. Reefman, J. Reedijk, *Acta. Cryst.* **1987**, C43, 1527
- (5) W. Vreugdenhil, S. Gorter, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* **1985**, 4(10), 1769.
- (6) W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. De Graaf, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* **1990**, 9(24), 2971.
- (7) A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3167.
- (8) W. Vreugdenhil, Thèse de l'Université de Leiden **1987**.
- (9) J. G. Haasnoot dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 299.
- (10) W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5272.
- (11) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering H., *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109
- (12) E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Letters* **1982**, 93, 567.
- (13) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 566.
- (14) E. König, *Struct. Bonding(Berlin)* **1991**, 76, 51.
- (15) M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 131.
- (16) E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 567.
- (17) E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 119.
- (18) J. J. A. Kolnaar, R. C. Guijt, J. G. Haasnoot, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, J. Reedijk, à soumettre à *Angew. Chem.*
- (19) H. Köppen, E.N. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütllich *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 348.
- (20) R. Jakobi, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, 53, 267.
- (21) C. P. Köhler, R. Jacobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, 51, 239.
- (22) V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 21.
- (23) A. Rakotonandrasana, D. Boinnard, J. M. Savariault, J. P. Tuchagues, V. Petrouleas, C. Cartier, M. Verdaguer, *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, 180, 19.
- (24) D. Boinnard, A. Bousseskou, A. Dworkin, J.M. Savariault, F. Varret, J.P. Tuchagues *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 271.
- (25) J. Real, H. Bolvin, A. Bousseskou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.
- (26) P. Gütllich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 305, 17.
- (27) T. Kohlaas, H. Spiering, P. Gütllich, *Z. Phys. B.* **1997**, 102, 455.

- (28) J. Linares, J. Nasser, A. Bousseksou, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140*, 1503.
- (29) L. Wiehl, *Acta Cryst.* **1993**, *B49*, 289.
- (30) P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3270.
- (31) P. Poganiuch, P. Gütllich, *Hyper. Int.* **1988**, *40*, 331.
- (32) T. Buchen, P. Poganiuch, P. Gütllich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2285.
- (33) R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gütllich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1127.
- (34) T. Buchen, D. Schollmeyer, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 155.
- (35) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219.
- (36) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 527.
- (37) K. Kajii, M. Sorai, *Thermo. Acta.* **1985**, *88*, 185.
- (38) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME95* **1996**, *50*, 11.
- (39) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, G. A. Beresovskii, V. G. Bessergenev, N. V. Bausk, S. B. Erenburg, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1996**, *22(5)*, 357.
- (40) V. G. Bessergenev, G. A. Beresovskii, L. G. Lavrenova, S. V. Larionov, *Zh. Fiz. Khim.* **1997**, *71(5)*, 809.
- (41) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2617.

- (28) J. Linares, J. Nasser, A. Bousseksou, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140*, 1503.
- (29) L. Wiehl, *Acta Cryst.* **1993**, *B49*, 289.
- (30) P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3270.
- (31) P. Poganiuch, P. Gütllich, *Hyper. Int.* **1988**, *40*, 331.
- (32) T. Buchen, P. Poganiuch, P. Gütllich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2285.
- (33) R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gütllich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1127.
- (34) T. Buchen, D. Schollmeyer, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 155.
- (35) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219.
- (36) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 527.
- (37) K. Kajii, M. Sorai, *Thermo. Acta.* **1985**, *88*, 185.
- (38) R. Bronisz, K. Drabent, P. Polomka, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME95* **1996**, *50*, 11.
- (39) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, G. A. Beresovskii, V. G. Bessergenev, N. V. Bausk, S. B. Erenburg, S. V. Larionov, *Koord. Khim.* **1996**, *22(5)*, 357.
- (40) V. G. Bessergenev, G. A. Beresovskii, L. G. Lavrenova, S. V. Larionov, *Zh. Fiz. Khim.* **1997**, *71(5)*, 809.
- (41) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2617.

CHAPITRE IX

Structure cristalline et propriétés magnétiques de
 $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Introduction

Les composés contenant le ligand 4,4'-bis-1,2,4-triazole (btr) ont toujours présenté une coordination bidente bien que ce triazole possède quatre atomes d'azote périphériques équivalents¹⁻⁷. Ceci pourrait résulter de la conformation orthogonale des deux cycles triazole rencontrée dans les composés, comme c'est le cas du ligand en l'absence de métal⁸.

Dans ce chapitre, nous décrirons l'effet d'un lien flexible entre les entités 1,2,4-triazole sur le mode de coordination et par conséquent sur le type de composés formés. A cette fin, le ligand 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane (abrégé btre) a été sélectionné.

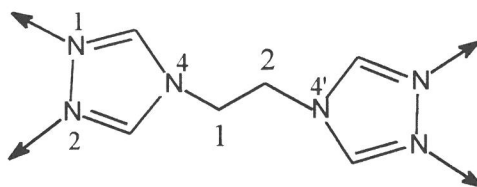


Schéma IX.1 : 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane (btre)

La structure cristalline et les propriétés magnétiques d'un nouveau type de composé polynucléaire du Cu(II) seront décrites.

IX.1. Description de la structure

Le composé $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été préparé en mélangeant en solution aqueuse trois équivalents de btre à un équivalent de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après quelques jours, des monocristaux ayant la forme d'hexagones bleu clair ont été obtenus par lente évaporation du solvant à la température ambiante. Les données qualitatives concernant cette synthèse ainsi que celles du ligand btre sont données dans les annexes. La structure a été résolue à 150 K. Le composé cristallise dans un système triclinique, de groupe d'espace $P\bar{1}$ (n° 2) avec les paramètres de maille suivants : $a = 12,4882(13) \text{ \AA}$, $b = 13,1951(13) \text{ \AA}$, $c = 19,756(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 78,959(8)^\circ$, $\beta = 84,553(8)^\circ$, $\gamma = 63,869(7)^\circ$, $V = 2868,4(5) \text{ \AA}^3$ et $Z = 2$. L'affinement de la structure a convergé vers $R(F) = 0,058$ et $wR(F^2) = 0,121$.

Ce composé possède une structure tridimensionnelle formée à partir de cations trinucéaires interconnectés de formule $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$. On présentera l'unité cristallographiquement indépendante (figure IX.1), puis on étudiera l'arrangement des différents ligands qui permettent de relier les entités trinucéaires (figure IX.2) et de construire ainsi le réseau tridimensionnel (figure IX.3). Enfin, le réseau de liaisons hydrogène sera présenté (figure IX.4).

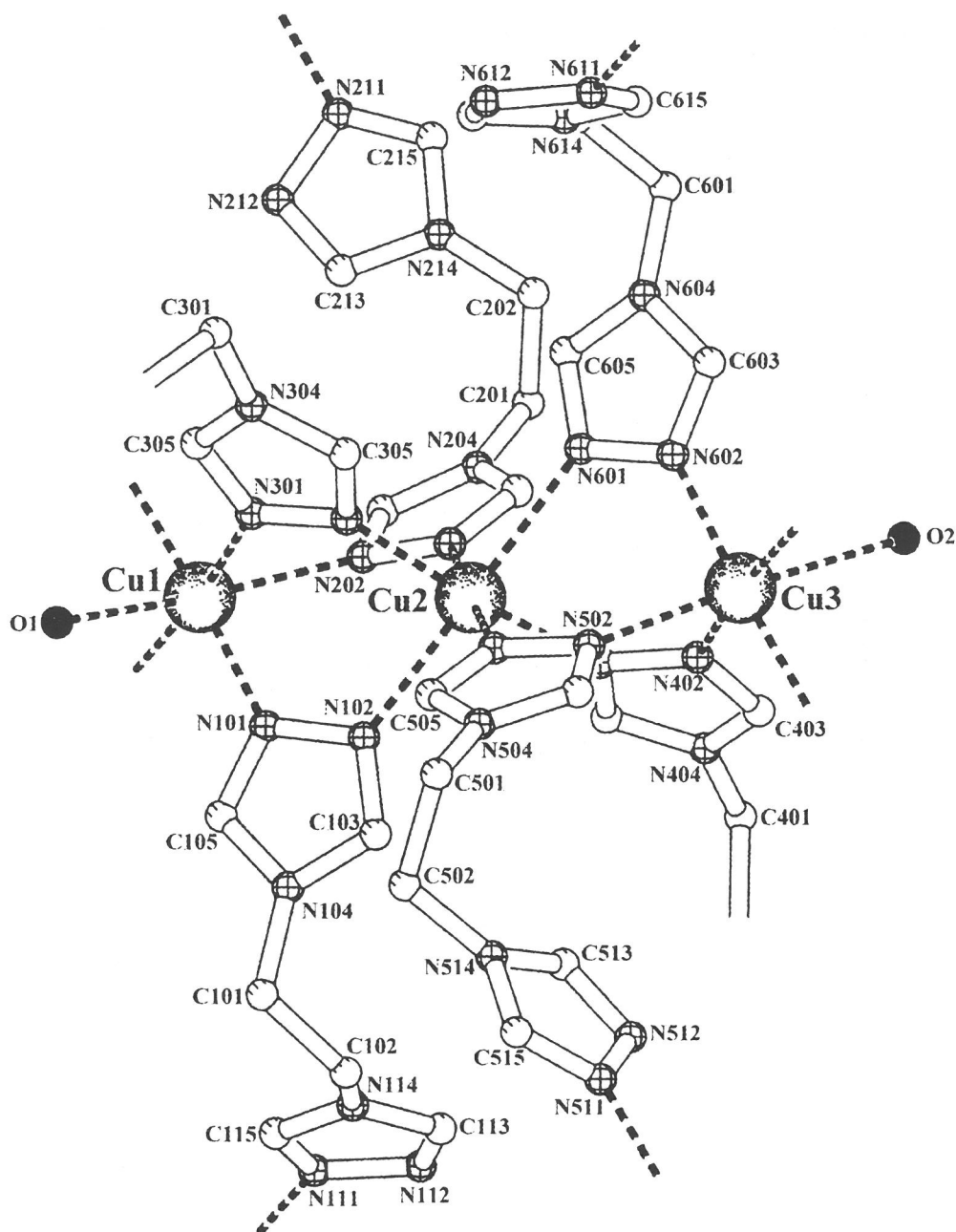


Figure IX.1 : Vue de l'unité asymétrique de $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Les anions perchlorate ainsi que la molécule d'eau non-coordonnée ont été omis).

L'unité asymétrique comprend une assemblée linéaire de trois ions $\text{Cu}(\text{II})$ reliés par des triples ponts $\text{N}1, \text{N}2$ -1,2,4-triazole. Les ligands 3 et 4[†] possèdent un centre d'inversion au milieu du

[†] Les ligands notés par le chiffre n sont constitués d'atomes dont le premier chiffre de leur label est le chiffre n . Par exemple, le ligand 1 comporte les atomes $\text{N}101$, $\text{N}102$, $\text{C}105$, ...

groupement éthane. L'unité asymétrique comprend également six anions perchlorate et une molécule d'eau, tous non-coordinés.

L'ion Cu(II) central noté Cu2 est entouré par six ligands triazole, formant un environnement CuN₆. Une molécule d'eau vient compléter la sphère de coordination des ions situés aux extrémités du trinucéaire (Cu1 et Cu3). Les distances Cu – Cu et les longueurs de liaison Cu – N et Cu – O sont données dans le tableau IX.1. On trouvera les angles de liaison autour des ions Cu(II) dans les annexes.

Cu1 – Cu2	3,893(1)	Cu2 – Cu3	3,889(1)
Cu1 – O1	2,449(5)	Cu2 – N401	1,988(5)
Cu1 – N101	1,994(6)	Cu2 – N501	2,045(5)
Cu1 – N202	2,369(5)	Cu2 – N601	2,454(5)
Cu1 – N301	2,070(6)	Cu3 – O2	2,557(5)
Cu1 – N511 ^a	1,997(6)	Cu3 – N402	2,056(6)
Cu1 – N111 ^b	2,020(6)	Cu3 – N502	2,279(5)
Cu2 – N102	2,359(5)	Cu3 – N602	1,986(6)
Cu2 – N201	2,015(6)	Cu3 – N211 ^c	1,985(7)
Cu2 – N302	1,996(5)	Cu3 – N611 ^d	2,030(6)

Les atomes marqués d'une lettre sont générés par les opérations de symétrie : a) -1+x, y, z ; b) 1-x, 1-y, 2-z ; c) 1+x, y, z ; d) 2-x, -y, 1-z.

Table IX.1 : Distances Cu – Cu et longueurs de liaisons Cu – N et Cu – O (Å) pour [Cu₃(btre)₅(H₂O)₂](ClO₄)₆•H₂O.

Les ions Cu(II) sont reliés, à l'intérieur de l'unité trinucéaire, par trois ligands btre *via* les atomes d'azote N1 et N2. L'ion Cu2 central se trouve dans un environnement octaédrique fortement distordu, formé par six btre. Le plan de coordination est occupé par quatre atomes d'azote donneurs à 1,988(5) – 2,045(5) Å, alors que deux btre sont coordonnés à des distances plus longues (2,359(5) et 2,454(5) Å). La géométrie de coordination de cet ion ressemble beaucoup à celle des ions Cu(II) dans la chaîne linéaire [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O⁹. Comme nous l'avons observé pour ce composé, le fait de relier des ions Cu(II) par des ponts μ -N1,N2-1,2,4-triazole engendre des écarts très importants par rapport à l'axe idéal d'ordre 3 passant par les ions Cu(II). Ainsi, le mode de coordination N1,N2 de tous les ligands btre donne des distances Cu – N et des angles Cu – N – N inégaux. Les octaèdres autour des ions Cu1 et Cu3 sont complétés par deux ligands btre et une molécule d'eau qui se coordine axialement. Un environnement CuN₅O est ainsi formé.

Les distances Cu1 – Cu2 sont de 3,893(1) Å et Cu2 – Cu3 de 3,889(1) Å. Elles sont proches des distances Cu – Cu de 3,8530(8) Å et 3,8293(2) Å rencontrées pour [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O⁹.

Les unités trinuécléaires sont reliées par des ligands bte pontants, tridentes (notés 1, 2, 5 et 6) et tétradentes (notés 3 et 4). Des chaînes dans les trois directions de l'espace sont ainsi formées. Par exemple, les ligands 2 et 5 relient des trinuécléaires le long de la direction x , comme on peut le voir sur la figure IX.2.

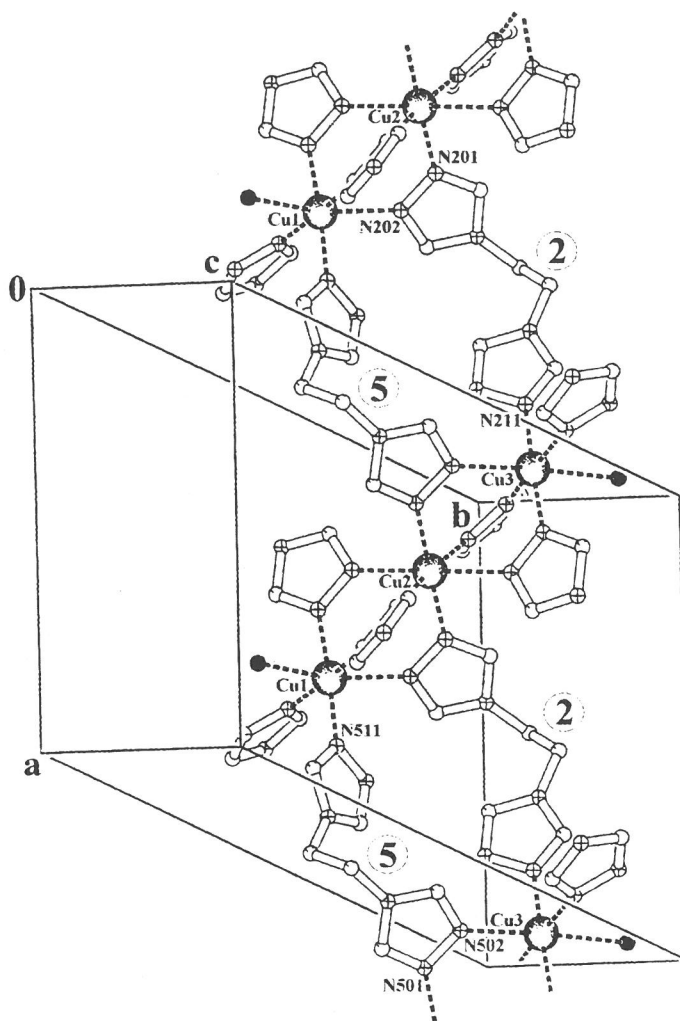


Figure IX.2 : Fragment de la structure le long de la direction x .

Le ligand 2 établit un pont entre Cu1 et Cu2 avec une longueur de liaison courte ($\text{Cu2} - \text{N201} = 2,0151(6) \text{ \AA}$) et une longue ($\text{Cu1} - \text{N202} = 2,369(5) \text{ \AA}$). De l'autre côté, ce ligand se coordine au Cu3 avec une longueur de liaison courte ($\text{Cu2} - \text{N211} (1+x, y, z) = 1,985(7) \text{ \AA}$). Le ligand 5 présente les mêmes caractéristiques.

Une autre chaîne de trinuécléaires est formée le long de la direction $x, -y, -z$ par la coordination tridente des ligands 1 et 6. Tous les ligands tridentes possèdent une conformation coudée. Les angles de torsion $\text{N4} - \text{C1} - \text{C2} - \text{N4}'$ du lien éthane sont faibles et valent $-79,5(7)^\circ$; $-86,1(7)^\circ$; $75,5(7)^\circ$ et $63,0(7)^\circ$ pour les ligands notés 1, 2, 5 et 6, respectivement.

Les deux autres btre (3 et 4) sont des ligands tétradentes. Ils relient deux paires d'ions Cu(II) provenant de différentes unités trinuécléaires pour former une chaîne le long de la direction x , $-y$, z . Ils sont très rigides, avec des angles de torsion $N4-C1-C2-N4'$ de $180(5)^\circ$.

La figure IX.3 représente une vue de la structure sur le plan (ac). On y trouve des chaînes d'entités trinuécléaires enroulées le long de la direction x ainsi que les ligands tridentes et tétradentes que nous venons de mentionner.

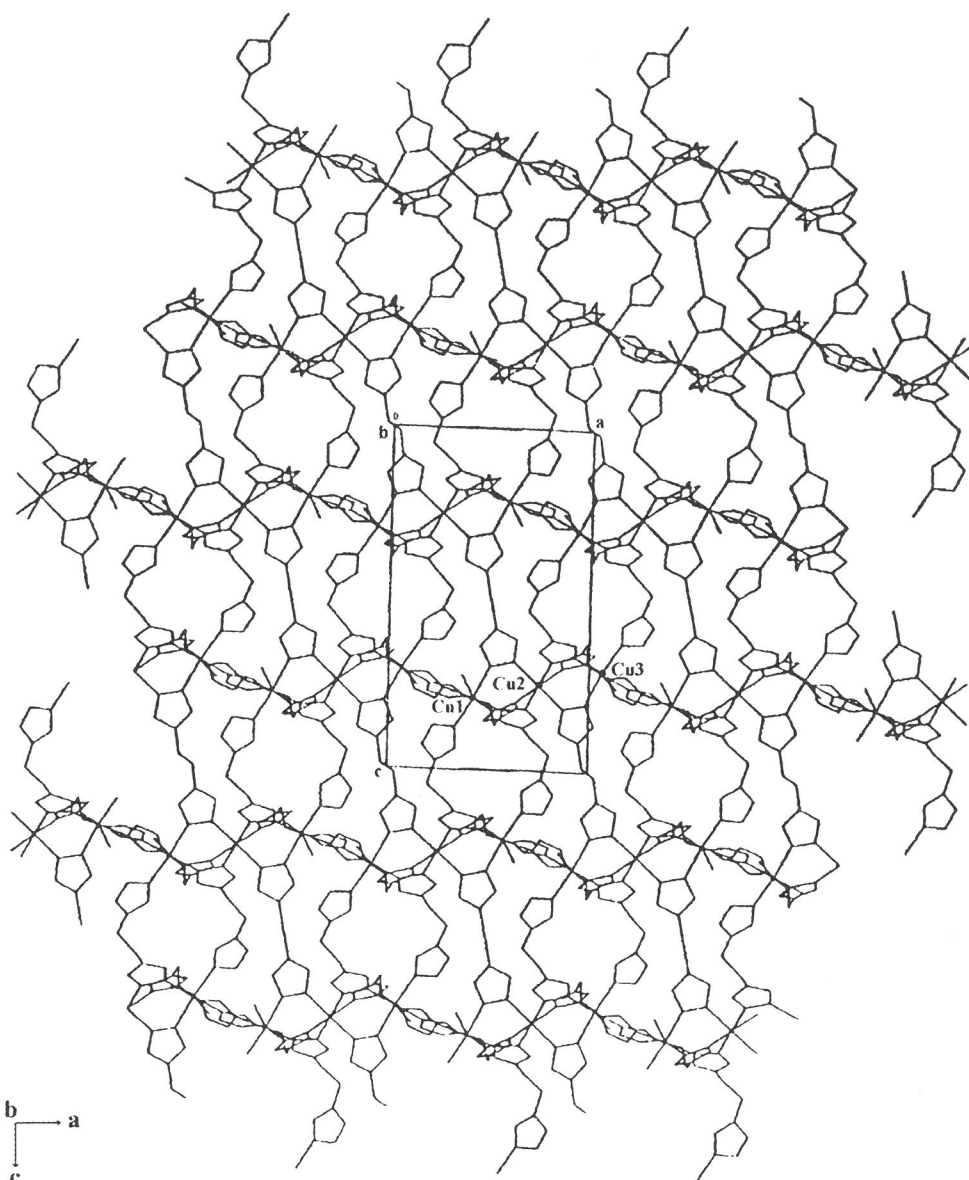


Figure IX.3 : Vue de la structure de $[Cu_3(btre)_5(H_2O)_2](ClO_4)_6 \cdot H_2O$ sur le plan (ac).

La structure est stabilisée par un réseau de liaisons hydrogène très dense impliquant les molécules d'eau coordonnées et non-coordinées, et les anions perchlorate, comme cela est représenté sur la figure IX.4.

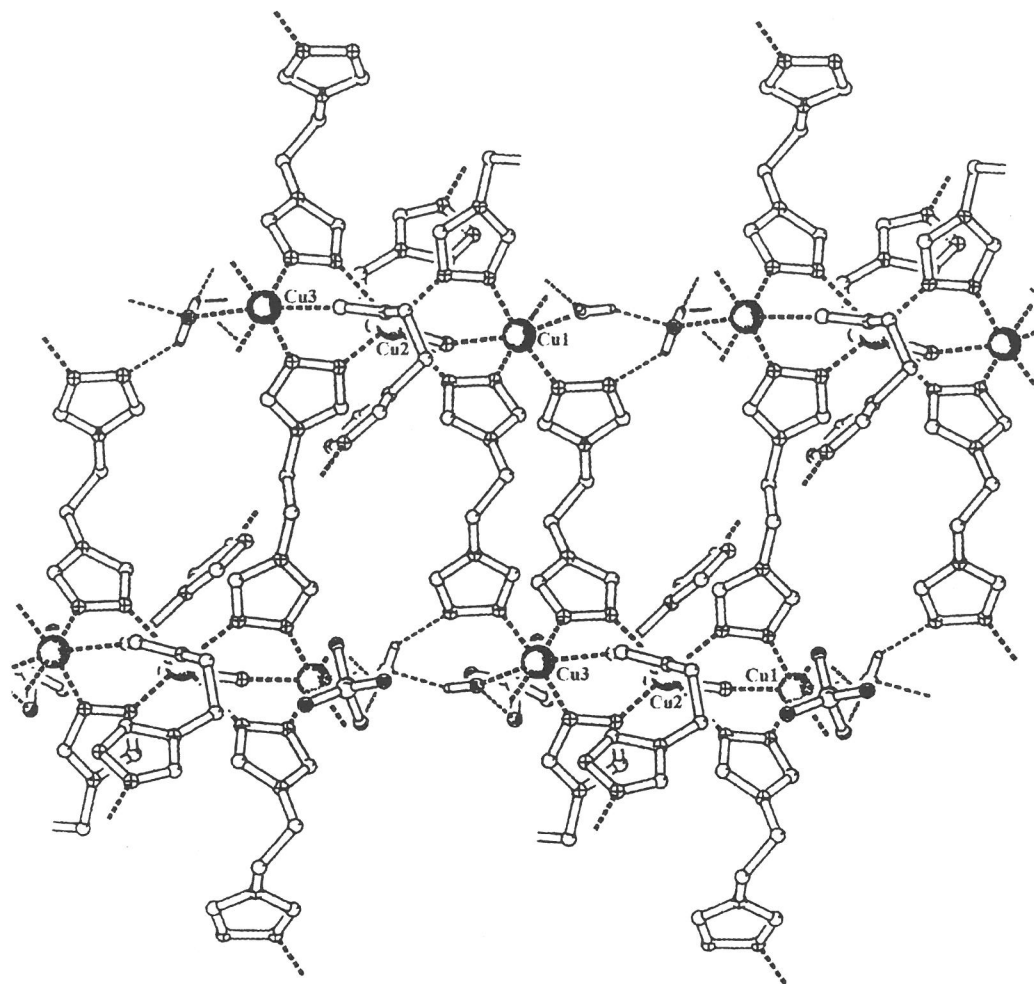


Figure IX.4 : Illustration du réseau de liaisons hydrogène pour $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les atomes d'azote non-coordinés des ligands tridentes 1 et 2 participent également à ce réseau. Par exemple, N112 (2-x, -y, 2-z) est relié à l'atome d'oxygène O2 d'une molécule d'eau coordonnée au Cu3. N212 forme une liaison hydrogène avec l'oxygène O3 d'une molécule d'eau non-coordinée. Toutes ces liaisons hydrogène permettent d'assurer un lien supplémentaire entre les trinucléaires (tableau IX.2).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1A...O2 ^a	0,81(5)	1,99(6)	2,729(7)	151(7)
O1-H1B...O21 ^b	0,81(7)	2,15(7)	2,900(9)	154(7)
O2-H2A...N112 ^c	0,81(4)	2,23(7)	2,931(8)	146(7)
O2-H2B...O31 ^d	0,80(9)	2,02(9)	2,828(9)	178(8)
O2-H2B...O33 ^d	0,80(9)	2,59(8)	3,057(9)	119(7)
O3-H3A...O13 ^b	0,82(6)	2,29(6)	3,060(8)	157(7)
O3-H3A...O14 ^b	0,82(6)	2,36(7)	3,046(8)	142(6)
O3-H3B...N212	0,81(7)	2,11(7)	2,913(8)	168(7)

Les atomes marqués d'une lettre sont générés par les opérations de symétrie : a) $-1+x, 1+y, z$; b) $1-x, 1-y, 1-z$; c) $2-x, -y, 2-z$; d) $1-x, -y, 1-z$.

Tableau IX.2 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) pour les interactions par liaisons hydrogène pour $[\text{Cu}_3(\text{btres})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

IX.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de $[\text{Cu}_3(\text{btres})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont représentées sur la figure IX.5 sous forme de la courbe $\chi_M T = f(T)$.

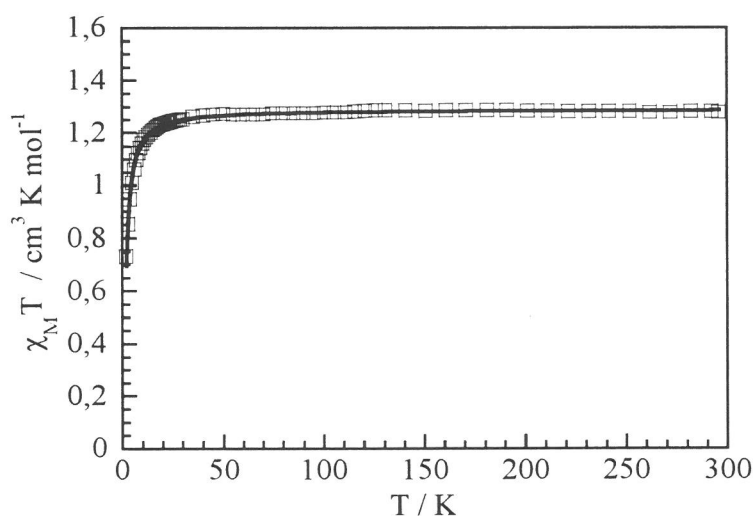


Figure IX.5 : Courbes $\chi_M T = f(T)$ expérimentale (\square) et calculées ($—$) pour $[\text{Cu}_3(\text{btres})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La courbe $\chi_M = f(T)$ est représentée dans l'encart.

A 296 K, $\chi_M T$ vaut $1,377 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour trois ions cuivre(II) non couplés. Lorsqu'on abaisse la température, $\chi_M T$ diminue très progressivement puis chute brutalement en dessous de 20 K, pour atteindre une valeur de $0,732 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K. Ce

comportement est caractéristique d'un composé présentant une interaction antiferromagnétique entre les ions cuivre(II).

La structure cristalline a révélé des unités trinuécléaires linéaires du Cu(II) interconnectées. Cependant, d'un point de vue magnétique, elles sont isolées. Par conséquent, les données magnétiques ont été interprétées en utilisant l'expression de la susceptibilité magnétique molaire pour un système trinuécléaire linéaire avec un spin $\frac{1}{2}$ ¹⁰ :

$$\chi_M = \left(\frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \right) \left(\frac{1 + e^{-2x} + 10e^x}{3 + 3e^{-2x} + 6e^x} \right) \quad (1)$$

Dans cette relation, $x = |J|/kT$ où J est le paramètre d'interaction défini par l'Hamiltonien de spin phénoménologique H avec les opérateurs quantiques de spin S_{Cu1} , S_{Cu2} et S_{Cu3} où Cu1, Cu2 et Cu3 correspondent aux ions voisins les plus proches.

$$H = -J [S_{Cu1} \bullet S_{Cu2} + S_{Cu2} \bullet S_{Cu3}] \quad (2)$$

Le facteur g peut être considéré comme étant la valeur moyenne des facteurs Zeeman locaux. Les interactions d'échange intercluster sont supposées négligeables. Un ajustement correct a été obtenu pour les paramètres $g = 2,14(1)$ et $J = -1,01(2) \text{ cm}^{-1}$ (voir figure IX.5).

IX.3. Discussion et conclusion

Le composé $[Cu_3(btre)_5(H_2O)_2](ClO_4)_6 \cdot H_2O$ présente une structure tridimensionnelle particulière construite à partir de cations trinuécléaires linéaires interconnectés de formule $[Cu_3(btre)_5(H_2O)_2]^{6+}$. De nombreuses liaisons hydrogène ont également été trouvées.

Un composé trinuécléaire du Cu(II) avec un ligand proche de celui utilisé dans ce travail a été récemment caractérisé structurellement. Ce composé, de formule $[Cu(bim)_{2,5}](ClO_4)_2 \cdot 2CH_3OH$ ($bim = 1,2\text{-bis(imidazole-1-yl)éthane}$), contient des ions Cu(II) situés dans un environnement distordu du type pyramide à base carrée¹¹.

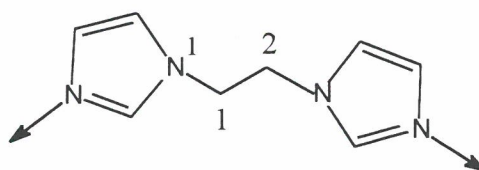


Schéma IX.2 : 1,2-bis(imidazole-1-yl)éthane (bim).

Ils sont reliés dans un même plan par des ligands bidentes en conformation *trans*. D'autres ligands bidentes en conformation coudée *cis* permettent de relier des ions Cu(II) situés en dessous et au-dessus de ce plan pour donner un réseau tridimensionnel.

Lorsqu'on utilise le btre, on s'attend à coordonner un plus grand nombre de métaux. En effet, ce ligand possède deux atomes d'azote périphériques supplémentaires comparé au bis-imidazole. C'est ce qui est observé dans $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec une coordination tridente et tétradente. Pourtant, le fait que le ligand possède plus d'atomes d'azote périphériques potentiellement donneurs n'est pas nécessairement associé à une augmentation du nombre d'ions coordonnés. C'est le cas pour tous les composés formés avec le btr, où une coordination bidente via les azotes N1 et N1' a été observée¹⁻⁷. L'arrangement quasi perpendiculaire des deux cycles triazole d'un même btr⁸ fut rendu responsable de ce comportement. La nature plus flexible du lien éthane dans le ligand btre a permis pour ce composé de ne plus avoir cette conformation et ainsi des coordinations tridente et tétradente ont pu être obtenues.

Le mode de coordination bidente N1,N2 rencontré pour les ligands 1,2,4-triazole du btre à l'intérieur des unités trinucéaires avait déjà été observé dans des composés trinucéaires linéaires avec des groupes 1,2,4-triazole substitués sur les atomes d'azote 3 et/ou 4¹²⁻¹⁷. C'est le cas par exemple pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ que nous avons décrit au chapitre III. On pourrait considérer ainsi le cation trinucéaire $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ comme étant un composé trinucéaire linéaire du Cu(II) de ce type, dans lequel la sphère de coordination des ions Cu(II) terminaux serait complétée par deux ligands 1,2,4-triazole monodente et par une molécule d'eau.

Pour ce composé polynucléaire du Cu(II), une interaction antiferromagnétique relativement faible entre les ions divalents voisins a été trouvée ($J = -1,01(2) \text{ cm}^{-1}$). Il a été proposé que les unités trinucéaires linéaires du Cu(II) étaient les entités magnétiques à considérer pour étudier la propagation du superéchange (voir figure IX.6).

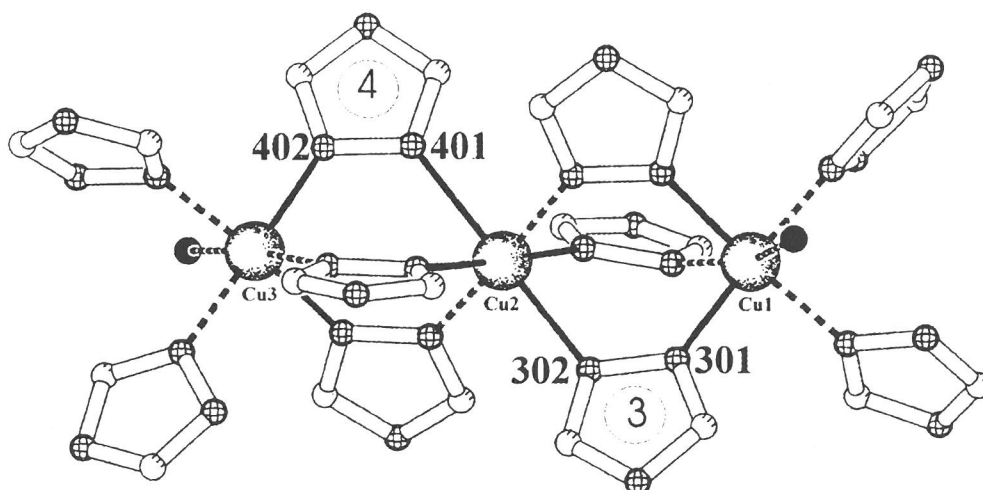


Figure IX.6 : Vue de l'unité trinucéaire à considérer pour la propagation du superéchange. (Les distances courtes sont représentées en caractère gras).

Les données magnétiques ont pu être interprétées de façon satisfaisante en utilisant l'expression donnée pour un système constitué d'unités trinucéaires de spins égaux à $\frac{1}{2}$. L'électron non-apparié pour un ion d^9 se trouve dans l'orbitale, avec très peu de densité de spin dans la direction des ligands 1,2,4-triazole qui sont coordonnés axialement. La faible amplitude de l'interaction antiferromagnétique entre les ions Cu(II) peut être expliquée par un chemin de superéchange impliquant les orbitales σ de la moitié diazine $N1, N2$ du réseau triazole pontant^{9,18-24}. On peut remarquer que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ localisées sur les ions Cu(II) de ce composé ne sont pas orientées favorablement pour donner un recouvrement considérable avec le ligand 1,2,4-triazole qui relie les ions métalliques(II) avec des distances Cu – N assez courtes (btre-3 entre Cu1 et Cu2, et btre-4 entre Cu2 et Cu3). Il s'ensuit que le chemin principal du superéchange ne passe qu'à travers un seul ligand triazole par pont (btre-3 et btre-4). La géométrie de coordination de ces ligands est légèrement asymétrique, impliquant des angles Cu – N – N inégaux. Par ailleurs, ces ligands 1,2,4-triazole ont tendance à sortir légèrement du plan équatorial formé par les deux ions Cu(II) impliqués dans le pont, comme indiqué, par exemple, par les angles de torsion de $7,9(7)^\circ$ et $4,9(8)^\circ$ pour les ligands 3 et 4, respectivement. Toutes ces caractéristiques conduisent à une propagation inefficace du superéchange par l'intermédiaire de ce réseau pontant, expliquant ainsi la valeur assez faible de la constante d'échange isotropique J . Cette valeur est à comparer à celle de la chaîne linéaire $[Cu(hyetrz)_3](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ($J = -1,18(2) \text{ cm}^{-1}$), qui possède des triples ponts $N1, N2$ -1,2,4-triazole de géométrie comparable⁹.

Jusqu'ici, un seul composé trinucéaire du Cu(II) comprenant des triples ponts $N1, N2$ -1,2,4-triazole a été caractérisé structuellement. Une comparaison détaillée avec les données magnétiques de $[Cu_3(metrz)_6(H_2O)_4](CF_3SO_3)_6(H_2O)_4$ avec $metrz = 3\text{-méthyl-4-éthyl-1,2,4-triazole}$ n'est pourtant pas possible, dès lors que les caractéristiques structurales précises pour ce dernier composé ne sont pas disponibles^{3,14}.

Des composés polynucléaires à transition de spin du Fe(II) avec le ligand btre ont également été obtenus²⁵. Cependant leur analyse chimique ne coïncide pas avec la stœchiométrie trouvée pour le présent composé trinucéaire du Cu(II). Leur comportement ne peut donc être discuté à l'aide de sa structure.

L'utilisation d'un ligand bis-triazole dans lequel les cycles azotés sont reliés par une chaîne alkyle a permis d'obtenir de nouveaux composés polynucléaires. La même stratégie sera utilisée avec des ligands bis-tétrazole.

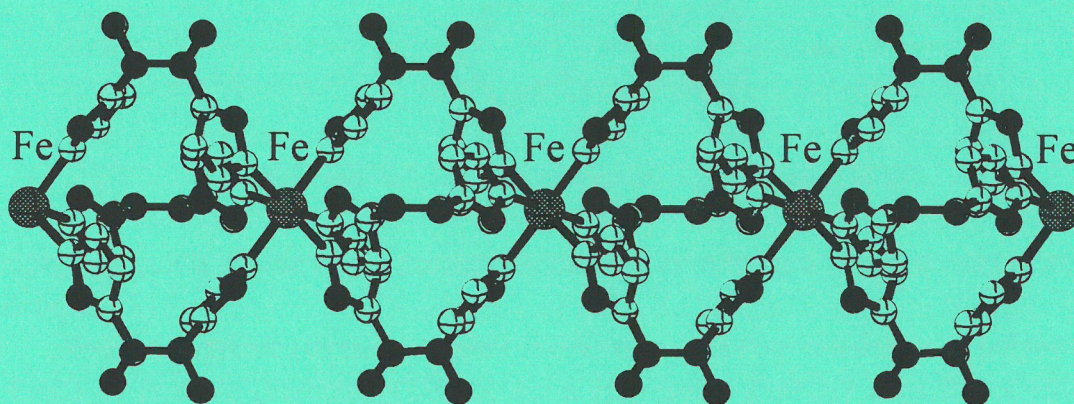
RÉFÉRENCES

- (1) W. Vreugdenhil, S. Gorter, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* **1985**, 4(10), 1769.
- (2) W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, R. A. G. De Graaff, H. A. Nieuwenhuis, D. Reefman, J. Reedijk, *Acta. Cryst.* **1987**, C43, 1527.
- (3) W. Vreugdenhil, Thèse de l'Université de Leiden, **1987**.
- (4) W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* **1990**, 9(24), 2971.
- (5) A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3167.
- (6) M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, F. Ugozzoli, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, 124, 509.
- (7) J. G. Haasnoot dans *Magnetism : A Supramolecular Function* (éd. : O. Kahn), Kluwer Academic Publishers **1996**, Dordrecht, Les Pays-Bas, 299.
- (8) P. Domiano, *Cryst. Struct. Comm* **1977**, 6, 503.
- (9) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. C. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357.
- (10) D. B. Brown, J. R. Wasson, J. W. Hall, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2526.
- (11) L. P. Wu, Y. Yamagiwa, T. Kuroda-Sowa, T. Kamikawa, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 155.
- (12) G. Vos, A. de Kok, G. C. Verschoor, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 809.
- (13) (a) G. Vos, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1682. (b) G. Vos, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2905.
- (14) W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, J. S. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 167, 109.
- (15) M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6029.
- (16) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, W. Vreugdenhil, J. Reedijk, O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 5.
- (17) J. J. A. Kolnaar, G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gülich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2433.
- (18) R. Prins, P. J. M. W. L. Birker, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4128.
- (19) A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2812.
- (20) W. M. E. Koomen-van Oudenniel, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1128.
- (21) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, S. Slingerland, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 1923.

- (22) P. M. Slangen, P. J. van Koningsbruggen, K. Goubitz, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1121.
- (23) P. M. Slangen, P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, J. Jansen, S. Gorter, J. Reedijk, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 289.
- (24) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, H. Kooijman, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2487.
- (25) L. Fournès, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, O. Kahn, résultats non publiés **1997**.

CHAPITRE X

Structure cristalline et propriétés magnétiques de la chaîne
 $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$



Introduction

L'utilisation de ligands 1-R-tétrazole a conduit à de nombreux composés mononucléaires du Fe(II) ¹⁻¹⁰. Bien que le tétrazole possède plusieurs atomes donneurs susceptibles de se lier aux métaux, seul l'azote N4 participe à la coordination ⁹⁻¹¹.

La série de composés à TS $[\text{Fe}(\text{1-alkyl-tétrazole})_6](\text{Anion})_2$ a donné lieu à une intense activité de recherche ces dix dernières années. Tous les aspects théoriques, structuraux, vibrationnels et photochimiques du phénomène de TS furent étudiés sur ces composés ³⁻²⁷. Les TS sont généralement très abruptes, mais l'hystérésis observée est faible, sauf lorsque la transition est accompagnée d'une transition de phase cristallographique, comme par exemple pour $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ avec ptz = 1-propyl-tétrazole ^{11,26}.

L'obtention de composés polynucléaires avec des ligands tétrazole devrait permettre d'assurer une communication entre les sites actifs et ainsi accroître la coopérativité. Pour ce faire, nous nous proposons d'adopter la stratégie qui a été explicitée dans les deux précédents chapitres. Celle-ci consistait en l'utilisation d'un ligand possédant deux fonctions coordinantes, soit directement liées, soit espacées par une chaîne alkyle de longueur variable. Nous avons sélectionné le ligand 1,2-bis(tétrazole-1-yl)propane (abrégé btzp) qui est représenté ci-dessous.

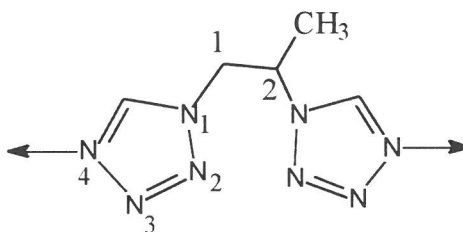


Schéma X.1 : 1,2-bis(tétrazole-1-yl)propane (btzp).

Remarquons que la chaîne alkyle possède un carbone asymétrique ; nous avons utilisé le mélange racémique.

Nous présenterons dans ce chapitre la structure d'un nouveau composé polynucléaire à TS du Fe(II) de formule $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$, qui a été résolue dans les états BS et HS. Enfin, ses propriétés magnétiques ainsi que celles du composé $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ seront discutées.

X.1. Structure dans les états BS et HS

La préparation de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ s'effectue à température ambiante, en mélangeant une solution éthanolique de trois équivalents de btzp à un équivalent de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Elle conduit à des monocristaux incolores. Les détails concernant cette préparation, celle de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ et la synthèse du ligand btzp sont donnés dans les annexes.

La structure de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ a été résolue dans l'état HS à 200 K, et dans l'état BS à 100 K. Le tableau IX.1 donne des informations sur la maille et sur la détermination structurale à

ces deux températures. On trouvera tous les détails de cette étude ainsi que les positions atomiques dans les annexes.

	T = 200 K	T = 100 K
Système cristallin	rhomboédrique	rhomboédrique
Groupe d'espace	$P\bar{3}c1$ (n° 165)	$P\bar{3}c1$ (n° 165)
a, b Å	11,098(2)	11,030(2)
c , Å	14,844(2)	14,546(2)
V , Å ³	1583,3(5)	1532,6(4)
$R(F)$	0,052	0,050
$wR(F^2)$	0,121	0,128

Tableau X.1 : Paramètres de maille et informations sur la détermination structurale de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Le composé cristallise dans un système rhomboédrique de groupe d'espace $P\bar{3}c1$. Ce groupe spatial est conservé aux deux températures d'étude. Le volume de la maille diminue de 3,3 % lors de la transition HS \rightarrow BS. Cette dernière valeur se trouve dans l'intervalle de 3 à 5 % attendu pour les composés à TS possédant des sites de transition en environnement FeN_6 ²⁹, comme c'est le cas pour ce composé (voir plus bas).

Une projection de la structure le long de l'axe a est montrée sur la figure X.1. Les distances Fe – Fe et les longueurs de liaisons à 200 K et à 100 K sont reportées dans le tableau X.2. L'unité asymétrique est constituée d'un ion Fe(II) et de la moitié d'un ligand btzp. Il apparaît un groupe méthyle sur chacun des atomes de carbone de la chaîne 1,2-propane entre les tétrazole, comme on peut le voir sur la figure X.1, car la position du carbone 3 du btzp est cristallographiquement désordonnée. Un anion perchlorate complète cette unité asymétrique.

Chaque ion Fe(II) est coordiné par six ligands 1-tétrazole par les atomes d'azote N4, qui constituent un environnement octaédrique FeN_6 . Ces ions sont reliés par un pont composé de trois ligands bis-tétrazole et forment ainsi une chaîne linéaire. Les anions perchlorate sont non-coordinés et viennent se placer dans l'espace situé entre les chaînes de Fe(II). Ils sont également désordonnés (figure X.1) et ne sont pas en interaction par liaisons hydrogène avec les chaînes. D'ailleurs, aucun réseau de liaisons hydrogène n'a été détecté. Ceci est en net contraste avec la structure du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ avec btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole, où de nombreux contacts du type $\text{CH}\cdots\text{O}$ entre les ligands et les anions perchlorate avaient été trouvés.

La distance Fe – N de 2,164(4) Å à 200 K correspond à la valeur attendue pour un ion Fe(II) dans l'état HS. Elle est identique à celle trouvée pour le composé mononucléaire $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{ClO}_4)_2$ dans l'état HS¹¹. A 100 K, la distance Fe – N est de 2,038(4) Å qui est une valeur typique pour un ion Fe(II) dans l'état BS. Une diminution de 6 % de la distance Fe – N est donc observée lors de la transition de spin.

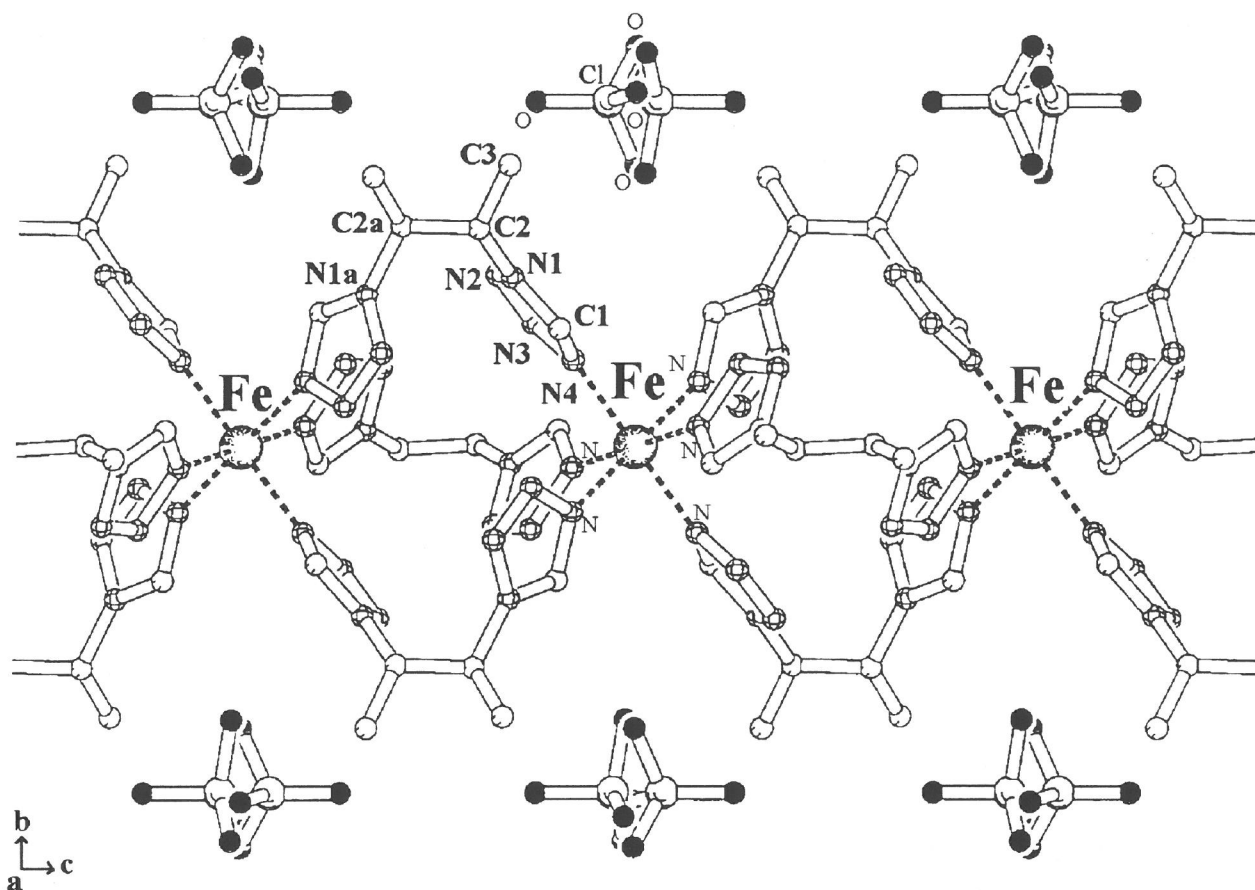


Figure X.1 : Représentation de la structure de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ à 100 K le long de l'axe a .

L'octaèdre du Fe(II) est légèrement distordu dans l'état HS avec deux paires d'angles de liaison N – Fe – N de $91,06^\circ$ et $88,9^\circ$. Il est en revanche quasi régulier dans l'état BS comme attendu, avec des angles N – Fe – N de $90,8^\circ$ et $89,2^\circ$.

	T = 200 K	T = 100 K
Fe – Fe	7,422	7,283
Fe – N4	2,164(4)	2,038(4)
N1 – N2	1,332(10)	1,332(8)
N1 – C1	1,290(8)	1,304(8)
N1 – C2	1,444(10)	1,448(9)
N2 – N3	1,273(9)	1,276(7)
N3 – N4	1,345(8)	1,367(7)
N4 – N1	1,294(7)	1,292(6)
C2 – C3*	1,343(16)	1,323(17)
C2 – C2 ^a	1,406(6)	1,437(6)

L'atome C2 marqué de la lettre a est généré par l'opération de symétrie $y, x, 0,5 - z$. Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Tableau X.2 : Distances Fe – Fe et longueurs de liaison (Å) pour $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ à 200 K et 100 K. (Le sigle * indique une position désordonnée).

Les principales différences entre les structures à 200 K et 100 K interviennent le long de l'axe c . La transition s'accompagne d'une diminution du paramètre c de 2,1 % ainsi que de la distance Fe – Fe. Autrement dit, lorsqu'on abaisse la température, les ions Fe(II) se rapprochent les uns des autres.

Les ligands btzp ont une conformation coudée *cis* qui se traduit par des angles de torsion $N1 - C1 - C2^a - N1^a$ qui valent $-33,8(13)$ à 200 K et $-35,2(12)$ à 100 K.

Une projection de la structure à 200 K le long de l'axe c est représentée sur la figure X.2.

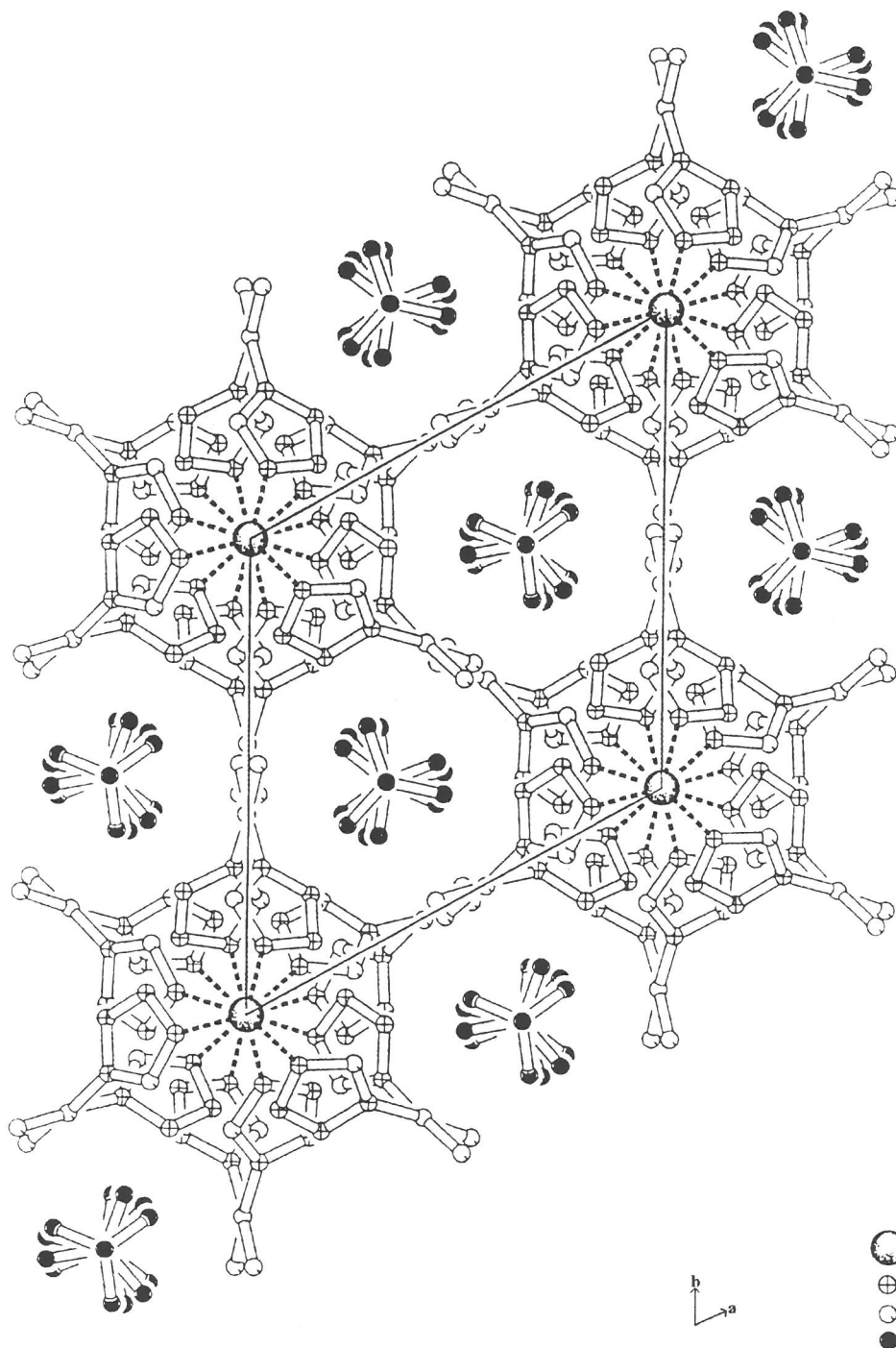


Figure X.2 : Vue de la structure de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ à 100 K le long de l'axe c .

L'arrangement des ligands forme des hexagones autour des chaînes de Fe(II). Les anions perchlorate se trouvent dans les cavités autour des chaînes qui ont également une forme hexagonale. La structure n'est pourtant pas bidimensionnelle car les chaînes de Fe(II) restent isolées. Cette liaison apparente entre les différents hexagones est attribuée au désordre statistique des atomes de carbone, du lien 1,2-propane entre les tétrazole.

L'isostructuralité du composé $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ avec $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ a été mise en évidence par diffraction des rayons X sur poudre.

X.2. Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]\text{A}_2$ ($\text{A}^- = \text{ClO}_4^-$, BF_4^-)

Les propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ sont représentées sur la figure X.3 sous forme de la courbe $\chi_M T = f(T)$.

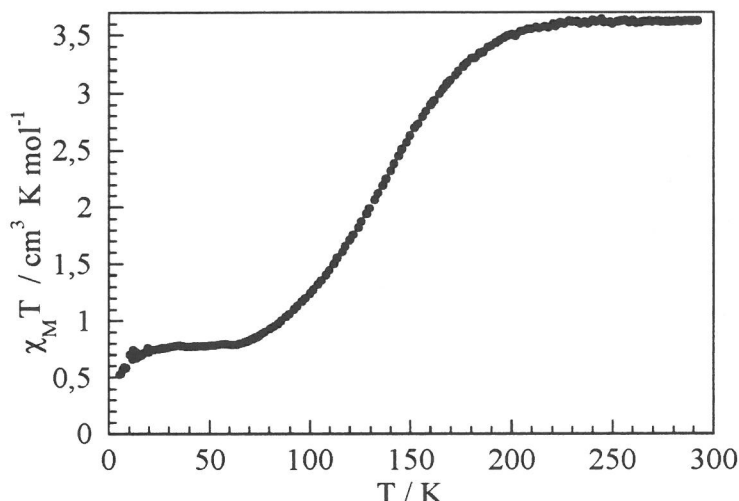


Figure X.3 : Propriétés magnétiques de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$.

A la température ambiante, $\chi_M T$ est égal à $3,626 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur attendue pour un ion Fe(II) dans l'état HS. Au fur et à mesure que l'on abaisse la température, $\chi_M T$ reste constant jusqu'à 200 K, puis commence à décroître. La diminution observée est très graduelle et se poursuit jusqu'à 60 K, où $\chi_M T$ se stabilise autour d'une valeur de $0,760 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, qui correspond à des ions Fe(II) dans l'état BS. Enfin, $\chi_M T$ chute légèrement en dessous de 20 K pour atteindre une valeur de $0,528 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 6 K qui correspond à des ions Fe(II) dans l'état BS. Cette chute est probablement due à la levée de dégénérescence en champ nul des ions Fe(II) HS. Au chauffage, le même comportement est observé. Autrement dit, aucun effet d'hystérésis thermique n'a été trouvé. La température de transition a été évaluée à 130 K. Cette transition n'est pas complète à basse température. Ce caractère incomplet de la transition pourrait être attribué à la présence de défauts, par exemple induits par des chaînes de différentes longueurs, que l'analyse par rayons X ne peut détecter.

La transition a également été étudiée par le dispositif optique qui permet de suivre le changement de couleur en fonction de la température, lorsque cette transition est associée à un thermochromisme prononcé du blanc au rose vif. Une allure semblable à la courbe magnétique a été obtenue.

Les propriétés magnétiques du composé isostructural $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ ont également été étudiées. Le même type de comportement que pour $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ est observé avec une TS très graduelle autour de $T_{1/2} = 150 \text{ K}$ et qui reste incomplète à basse température.

X.3. Discussion et conclusion

Une stratégie pour obtenir des composés polynucléaires consiste à utiliser des ligands possédant plusieurs fonctions coordinantes suffisamment espacées. Celle-ci fut récemment employée avec succès par Rudolf et al. lors de la synthèse des composés polymériques bidimensionnels à TS du Fe(II) avec le ligand $\text{N}(\text{entz})_3 = \text{tris}[(\text{tétrazole-1-yl})\text{-éthane}]$ amine, qui possède trois groupes tétrazole³⁰⁻³². Ici, une stratégie analogue a été utilisée avec le ligand btzp, où deux groupes tétrazole ont été reliés par une chaîne 1,2-propane. La coordination monodente du tétrazole par l'azote N_4 , rencontrée dans la majorité des composés mononucléaires avec ce ligand, a été retrouvée dans la structure de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$. Ce composé est constitué de chaînes linéaires infinies d'ions Fe(II) triplement pontés par des ligands bis-tétrazole. La linéarité des chaînes est conservée dans les deux états de spin. **La structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ est en fait la première pour une chaîne d'ions Fe(II) à TS à avoir été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal.**

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, une transition graduelle, sans effet d'hystérésis a été observée pour ce composé polymérique. La coopérativité n'a donc pas été augmentée par rapport aux composés mononucléaires. Plusieurs facteurs doivent contribuer à ce comportement. L'analyse de la structure a révélé l'absence de réseau de liaisons hydrogène. Ceci peut conduire à diminuer les interactions au sein de ce matériau. De plus, les sites de transition, bien que reliés par des triples ponts bis-tétrazole, sont assez espacés. La distance Fe – Fe est égale à $7,30 \text{ \AA}$ en moyenne pour les structures BS et HS. Elle correspond exactement au double de la distance Fe – Fe trouvée par spectroscopie EXAFS dans les chaînes du Fe(II) avec des 1,2,4-triazole ($3,65 \text{ \AA}$)³³. Etant donné que ces derniers composés présentent dans la plupart des cas des TS coopératives, on pourrait conclure que l'éloignement des ions Fe(II) dans la présente structure n'est pas favorable pour une propagation efficace de la coopérativité le long de la chaîne polymérique. Le comportement de TS observé pour $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ pourrait être comparé à celui obtenu par dilution des sites métalliques dans ces composés polymériques du Fe(II) triplement pontés par des ligands 1,2,4 - triazole. Dans ces matériaux dilués, les sites actifs sont statistiquement plus éloignés dans la structure par rapport au composé non dopé. Les transitions deviennent de plus en plus douce avec l'augmentation du taux de dopage³⁴⁻³⁶. Ici, l'espacement entre les ions Fe(II) est directement imposé par la structure.

Plus encore peut-être que la distance entre les Fe(II), la nature du lien entre les tétrazole influence la coopérativité. Ce lien très flexible doit amortir les interactions élastiques entre les ions Fe(II), source de la coopérativité.

Quelles sont les modifications que nous pourrions apporter à ce système pour le rendre plus coopératif ? L'utilisation d'un lien plus rigide et conjugué entre les groupes tétrazole pourrait être utilisé (groupe éthylène) dans un premier temps. La vue de la figure IX.2 nous indique que ces chaînes pourraient être mises en contact par l'addition de substituants sur le lien entre les tétrazole, capables de former des liaisons hydrogène. On peut penser par exemple à des fonctions OH. Ainsi, le ligand 1,2-hydroxy-1,2-bis(tétrazole-1-yl)éthane pourrait être utilisé.

Le composé isostructural $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ présente un comportement de TS analogue à celui du dérivé perchlorate. Cependant, sa température de transition augmente de 20 K, passant de 130 K avec le perchlorate à 150 K pour le tétrafluoroborate. Cette augmentation de la température de transition avec la diminution de la taille de l'anion non-coordiné va dans le sens de la relation quasi linéaire qui avait été observée, entre le $T_{1/2}$ et le rayon des anions sphériques pour les chaînes linéaires $[\text{Fe}(4\text{-R-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2$, comme on l'a vu par exemple au chapitre IV³⁷. Une étude systématique de la variation de l'anion dans ces matériaux avec le ligand btzp serait nécessaire pour voir si cette tendance est vérifiée pour des anions sphériques de taille inférieure.

Il peut paraître surprenant que l'utilisation d'un ligand bis-tétrazole ait conduit à la formation d'un composé unidimensionnel alors que l'utilisation des ligands possédant deux groupes coordinants directement reliés ou espacés s'est avéré être un bon moyen pour préparer des composés possédant une structure de dimensionalité plus élevée³⁸⁻⁴². Cette structure en chaîne est probablement due au fait que les groupes tétrazole du btzp s'arrangent en conformation coudée *cis*. Ce repliement des groupes coordinants s'est trouvé plus prononcé que dans le composé $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour lequel une structure tridimensionnelle a été trouvée⁴⁰. Un moyen pour modifier cet arrangement particulier consiste à augmenter la longueur de la chaîne entre les groupes tétrazole, de façon à éviter la conformation coudée de la chaîne alcane. Ainsi, le ligand 1,4-bis(tétrazole-1-yl)butane (btzb) où une chaîne butane assure le lien entre les deux groupes tétrazole a été synthétisé (figure IX.5).

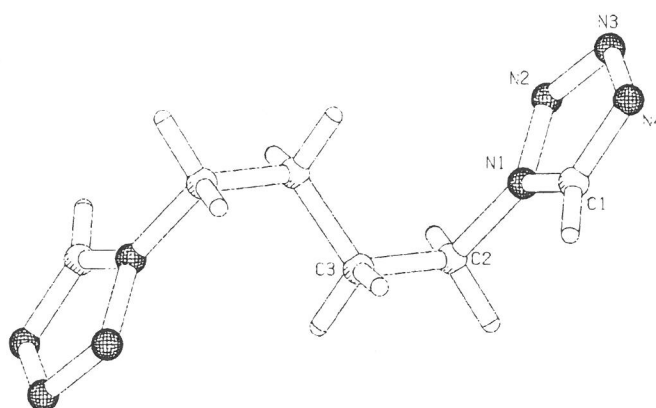


Figure IX.5 : Structure du ligand 1,4-bis(tétrazole-1-yl)butane (btzb)⁴³.

Cette stratégie a permis à Rudolf et al. d'obtenir une structure entrelacée tridimensionnelle pour le composé $[\text{Cu}(\text{btzb})_3](\text{ClO}_4)_2$ ⁴⁴. Nous avons dans le même temps préparé le composé $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{ClO}_4)_2$ qui reste HS sur tout l'intervalle de température. Il fait actuellement l'objet d'études de l'effet LIESST ($\text{HS} \rightarrow \text{BS}$)⁴⁵.

RÉFÉRENCES

- (1) P. L. Franke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta.* **1982**, 59, 5.
- (2) E. W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2074.
- (3) P. Poganiuch, P. Gülich, *Hyperfine Interact.* **1988**, 40, 331.
- (4) P. Adler, P. Poganiuch, H. Spiering, *Hyperfine Interact.* **1989**, 52, 47.
- (5) P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gülich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3270.
- (6) P. Gülich, P. Poganiuch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30(8), 975.
- (7) R. Hinek, P. Gülich, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 567.
- (8) T. Buchen, P. Gülich, *Chem. Phys. Letters* **1994**, 220, 262.
- (9) R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gülich, A. Hauser, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1127.
- (10) J. Jeftic, R. Hinek, S. C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3080.
- (11) L. Wiehl, *Acta Cryst.* **1993**, B49, 289.
- (12) S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- (13) S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- (14) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.
- (15) A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4245.
- (16) K. U. Baldenius, A. K. Campen, H. D. Hönk, A. J. Rest, *J. Mol. Struct.* **1987**, 157, 295.
- (17) A. Ozarowski, B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2262.
- (18) P. Gülich, A. Hauser, *Pure & Appl. Chem.* **1989**, 61, 849.
- (19) P. Gülich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 1.
- (20) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275.
- (21) A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- (22) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 65.
- (23) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 202, 173.
- (24) T. Buchen, P. Poganiuch, P. Gülich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2285.
- (25) J. Jung, H. Spiering, Z. Yu, P. Gülich, *Hyp. Int.* **1995**, 95, 107.
- (26) J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering, P. Gülich, *Z. Phys. B.* **1996**, 100, 523.
- (27) A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 286, 217.
- (28) J. Jeftic, A. Hauser, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 10262.
- (29) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.
- (30) R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M. F. Rudolf, *Conference Proceedings, ICAME-95*, **1996**, 50, 15.
- (31) R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, soumis à *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*
- (32) M. F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, soumis à *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

- (33) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1833.
- (34) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **1993**, 34, 960.
- (35) Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, L. G. Lavrenova, V. A. Drebuschak, N. G. Yudina, *J. Struct. Chem.* **1997**, 38, 579.
- (36) V. A. Varnek, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* **1997**, 38, 850.
- (37) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1998**, IIc, 523.
- (38) W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. De Graaf, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* **1990**, 9(24), 2971.
- (39) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, 268, 265.
- (40) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, J. G. Haasnoot, A. L. Spek, O. Kahn, soumis à *Inorg. Chem.*
- (41) J. J. A. Kolnaar, R. C. Guijt, J. G. Haasnoot, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, J. Reedijk, à soumettre à *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*
- (42) J. J. A. Kolnaar, Thèse de l'Université de Leiden **1998**.
- (43) P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, Y. Garcia, J. G. Haasnoot, O. Kahn, résultats non publiés, **1997**.
- (44) M. F. Rudolf, R. Bronisz, Z. Ciunik, 3rd Spin Crossover Family Meeting, Seeheim-Jugenheim, 17-19 Avril **1998**.
- (45) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, A. Goujon, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, O. Kahn, en préparation.

CONCLUSION GENERALE

Un grand nombre de nouveaux matériaux moléculaires polynucléaires à TS du Fe(II) comprenant des ligands 4-R-1,2,4-triazole ou 1-R-tétrazole ont été synthétisés et une grande variété d'études structurales et physiques des TS ont été menées.

Notre objectif principal était d'obtenir des **matériaux pouvant être proposés pour une éventuelle application en électronique moléculaire**. Ainsi des matériaux présentant une TS accompagnée d'une large hystérésis autour de la température ambiante ont été recherchés. Nous avons dans un premier temps étudié les chaînes à TS du Fe(II) de formule générale $[\text{Fe}(4\text{-R-1,2,4-triazole})_3](\text{Anion})_2 \cdot x\text{Solvant}$ ($\text{R} = \text{NH}_2$, alkyl-OH).

Nous avons voulu mettre à profit une des liaisons intermoléculaires les plus fortes et les plus directionnelles, la liaison hydrogène, pour favoriser de nombreuses interactions intermoléculaires qui sont généralement associées à la coopérativité. A cette fin, une fonction NH_2 ou OH a été introduite en extrémité du substituant du ligand et des anions dotés de substituants capables de former des liaisons hydrogène ont été utilisés.

Les composés avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole et les anions naphthalènesulfonate qui ont été utilisés pour la première fois dans des matériaux à TS, présentent une transition au-delà de la température ambiante gouvernée par le départ des molécules de solvant. Cette transition a été suivie par de nombreuses techniques physiques afin d'en préciser toutes les caractéristiques (chapitre II). Cette étude a conduit à la mise au jour du composé **$[\text{Fe}(4\text{-amino-1,2,4-triazole})_3](2\text{-naphthalènesulfonate})_2$ qui présente une TS avec hystérésis proche de la température ambiante.**

Quelques composés modèles ont ensuite été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal (chapitre III). **La structure du composé trinuécléaire $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ avec hyetrz = 4-2'-hydroxyéthyl-1,2,4-triazole qui présente une TS autour de la température ambiante, a été résolue dans les états BS et HS. Les premières structures de deux chaînes linéaires contenant du Cu(II) avec des triples ponts N1,N2-1,2,4-triazole ont également été décrites.** Ces études structurales ont été complétées par la spectroscopie EXAFS qui a permis de démontrer la linéarité des chaînes du Fe(II) aussi bien dans les états BS que HS (chapitre III et VI).

Les chaînes du Fe(II) ont été étudiées de façon systématique en modifiant tour à tour divers paramètres moléculaires tels que le ligand, l'anion ou les molécules de solvant du réseau. Une relation linéaire entre la température de transition et la taille des anions sphériques incorporés a été mise en évidence. Ainsi le composé **$[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2$ présentant une boucle d'hystérésis centrée autour de la température ambiante** a pu être extrapolé et préparé (chapitre IV). Le composé $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophénylsulfonate})_2$ présente la particularité de ne pas réabsorber de molécules d'eau à l'air et à la température ambiante après avoir été chauffé jusqu'à 400 K (chapitre V). Ceci a pour conséquence qu'il reste blanc alors qu'il était rose avant la transition. Cette propriété pourrait conduire à une application industrielle et elle a été brevetée. De façon générale, les transitions observées sont accompagnées d'une hystérésis thermique dont la largeur est d'environ 10 K bien que le composé $[\text{Fe}(\text{hyprtz})_3](4\text{-chloro-3-nitrophénylsulfonate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec hyprtz = 4-(3'-hydroxypropyl-1,2,4-triazole) fasse exception avec sa très large hystérésis de 48 K (chapitre VI). Ces études systématiques ont permis de mieux comprendre la relation entre structure et

propriétés physiques de ces matériaux en chaînes linéaires. Des facteurs moléculaires (anions, ...) ou physiques (pression, ...) permettant de déplacer les boucles d'hystérésis vers la température ambiante ont pu ainsi être précisés.

Notre deuxième objectif visait à obtenir de nouveaux matériaux polynucléaires présentant une dimensionnalité plus élevée. A cette fin, des ligands possédant deux groupes triazole (ou tétrazole), directement liés par une simple liaison entre les atomes d'azote $N4$ ($N1$) ou espacés par une chaîne alcane de longueur variable, ont été utilisés. Des composés polynucléaires ont été préparés et ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les structures ont été obtenues dans les états HS et BS pour les composés du Fe(II). Ainsi, le composé de formule $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ avec **btr = 4,4'-bis-triazole** se trouve être le premier matériau moléculaire à TS à présenter une structure tridimensionnelle (chapitre VIII). Sa transition en deux étapes a été attribuée à la présence de deux sites différents qui présentent leur propre régime de transition. Une structure inédite pour le composé tridimensionnel du Cu(II), $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec **btre = 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane** a également été présentée (chapitre IX). Enfin, la première structure cristalline d'une chaîne à TS du Fe(II), de formule $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ avec **btzp = 1,2-bis(tétrazole-1-yl)propane**, a été décrite dans les états HS et BS (chapitre X). L'objectif de cette étude consistait à utiliser des ligands bis-triazole et bis-tétrazole de façon à obtenir des composés polymériques présentant une dimensionnalité plus élevée que celle des matériaux contenant des ligands ne possédant qu'un seul groupe triazole (ou tétrazole). Cet objectif a été atteint. Enfin, des suggestions pour la poursuite des recherches dans cette voie ont été proposées (chapitre X).

L'utilisation des anions sulfonate aromatiques ouvre une nouvelle voie dans la synthèse de matériaux moléculaires à TS, dans la mesure où ce type d'anions pourraient être incorporés dans de nombreux systèmes, mononucléaires comme polynucléaires. Par ailleurs, l'utilisation de ces matériaux passera probablement par la voie optique. L'étude de l'effet LIESST a montré qu'il n'était pas raisonnable d'espérer atteindre des températures d'observation proche de la température ambiante. C'est donc vers l'effet LD-LISC, que la majorité des recherches devraient s'orienter. La richesse de la chimie des 1,2,4-triazole devrait permettre dans un proche avenir de proposer de nouveaux matériaux incorporant des ligands photo-isomérisables. Cette stratégie pourrait également être appliquée aux contre anions.

ANNEXES

A.I. Abréviations des ligands

1,2,4-triazole

NH ₂ trz	= 4-amino-1,2,4-triazole	Htrz	= 1H-1,2,4-triazole
metrz	= 3-méthyl-4-éthyl-1,2,4-triazole	1-hyphtz	= 1-(p)-hydroxyphényl-1,2,4-triazole
mtrz	= 4-méthyl-1,2,4-triazole	1-phtrz	= 1-phényl-1,2,4-triazole
etrz	= 4-éthyl-1,2,4-triazole	HB(trz) ₃	= hydrotris(1,2,4-triazolyl)borate
ptrz	= 4-propyl-1,2,4-triazole	tmtrz	= 3,4,5-triméthyl-1,2,4-triazole
iptrz	= 4-isopropyl-1,2,4-triazole	tp	= 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine
btrz	= 4-butyl-1,2,4-triazole		
tbutrz	= 4-tertiobutyl-1,2,4-triazole	hyetrz	= 4-(2'-hydroxyéthyl-1,2,4-triazole)
hetrz	= 4-hexyl-1,2,4-triazole	hyptrz	= 4-(3'-hydroxypropyl-1,2,4-triazole)
phtrz	= 4-phényl-1,2,4-triazole	hybtrz	= 4-(4'-hydroxybutyl-1,2,4-triazole)
totrz	= 4-(p-toluyl)-1,2,4-triazole	hypetrz	= 4-(5'-hydroxypentyl-1,2,4-triazole)
H ₂ ahmt	= 4-amino-3,5-bis(hydroxyméthyl)-1,2,4-triazole		
abpt	= 3,5-bis(pyridin-2-yl)-4-amino-1,2,4-triazole		
btr	= 4,4'-bis-triazole		
btre	= 1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane		
bte	= 1,2-bis(1,2,4-triazole-1-yl)éthane		

1-R-tétrazole

mtz	= 1-méthyl-tétrazole	btzp	= 1,2-bis(tétrazole-1-yl)propane
etaz	= 1-éthyl-tétrazole	btzb	= 1,4-bis(tétrazole-1-yl)butane
ptz	= 1-propyl-tétrazole	N(entz) ₃	= tris[(tétrazole-1-yl)-éthane]amine

Autres ligands

py	= pyridine	bpy	= 2,2'-bipyridine
mepy	= méthylpyridine	tvp	= 1,2-bis-(4-pyridyl)-éthylène
bpym	= 2,2'-bipyrimidine	bt	= 2,2'-bi-thiazoline
phen	= 1,10-phénantroline	2-pic	= 2-picolylamine
bpp	= 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine	HB(pz) ₃	= hydrotris(1-pyrazolyl)borate
bim	= 1,2-bis(imidazole-1-yl)éthane		
TRIM	= 4-(4-imidazolylméthyl)-2-(2-imidazolylméthyl)imidazole		

A.II. Synthèse des ligands et préparation des matériaux

Techniques de caractérisation

Analyses centésimales des éléments

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison).

Analyse thermique gravimétrique (ATG)

Ces mesures ont été réalisées par L. Rabardel (ICMCB) à l'aide d'un appareil de type Setaram dans la gamme de température allant de 300 - 400 K, à une vitesse de chauffage de 1 K min⁻¹, et à l'air.

Point de Fusion (F)

Les points de fusion des ligands ont été mesurés sur un banc Köfler (60 °C ≤ F ≤ 260 °C) préalablement étalonné.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ¹H

Les spectres RMN ¹H des divers ligands synthétisés ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 200 (200 MHz) dans de l'eau deutérée. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm. Pour l'attribution et la description des spectres, les abréviations suivantes ont été utilisées : s (singulet), d (doublet), t (triplet).

Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer Paragon 1000 fonctionnant dans la gamme 400 - 4000 cm⁻¹ en utilisant des pastilles de KBr.

Ligands

4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole (hyetrz)

Nous avons suivi la méthode générale de synthèse des 4R-1,2,4-triazole décrite par Bayer et al¹ à partir de monoformylhydrazine, de triéthylorthoformiate et de 2-éthanamine. Rdt. = 72 %. F = 86 ± 2 °C. NMR ¹H (200 MHz) (D₂O) : 3,85 (triplet, CH₂) ; 4,23 (triplet, CH₂) ; 8,50 (singulet, trz-H). Anal. calc.(trouvée) pour C₄H₇N₃O : %C = 42,46(44,77) ; %H = 6,24(6,41) ; %N = 37,16(36,57) ; %O = 14,15(14,52).

4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole (hyptrz)

On l'obtient suivant la méthode de Bayer et al¹ à partir de monoformylhydrazine, de triéthylorthoformiate et de 2-propanamine. Rdt. = 21 %. F = 76 ± 2 °C. NMR ¹H (200 MHz) (D₂O) : 1,97 (triplet, CH₂) ; 3,51 (triplet, CH₂) ; 4,16 (triplet, CH₂) ; 8,44 (singulet, trz-H). Anal. calc.(trouvée) pour C₅H₉N₃O : %C = 47,23(46,57) ; %H = 7,13(7,22) ; %N = 33,05(32,71) ; %O = 12,58(13,47).

4-(4'-hydroxybutyl)-1,2,4-triazole (hybtrz)

On l'obtient suivant la méthode décrite par Bayer et al¹ à partir de monoformylhydrazine, de triéthylorthoformiate et de 4-amino-1-butanol. Rdt. = 65 %. F = 64 ± 2 °C. NMR ¹H (200 MHz) (D₂O) : 1,49 (triplet, CH₂) ; 1,84 (triplet, CH₂) ; 3,56 (triplet, CH₂) ; 4,12 (triplet, CH₂) ; 8,46 (singulet, trz-H). Anal. calc.(trouvée) pour C₆H₁₁N₃O : %C = 51,05(49,12) ; %H = 7,85(7,90) ; %N = 29,76(29,17) ; %O = 11,33(13,98).

4-(5'-hydroxypentyl)-1,2,4-triazole (hypetrz)

On l'obtient suivant la méthode décrite par Bayer et al¹ à partir de monoformylhydrazine, de triéthylorthoformiate et de 5-amino-1-pentanol. Rdt. = 37 %. F = 66 ± 2 °C. NMR ¹H (200 MHz) (D₂O) : 1,30 (triplet, CH₂) ; 1,40 (triplet, CH₂) ; 1,80 (triplet, CH₂) ; 3,50 (triplet, CH₂) ; 4,10 (triplet, CH₂) ; 8,43 (singulet, trz-H). Anal. calc.(trouvée) pour C₇H₁₃N₃O : %C = 54,17(53,46) ; %H = 8,44(9,00) ; %N = 27,07(26,95) ; %O = 10,31(10,44).

4,4'-bis-1,2,4-triazole (btr)

Le btr a été préparé suivant la méthode décrite par Haasnoot et Groeneveld³ à partir de 4-amino-1,2,4-triazole, d'hydrazine monohydrate et d'acide formique.

1,2-bis(1,2,4-triazole-4-yl)éthane (btre)

Le btre a été préparé à partir de monoformylhydrazine, de triéthylorthoformiate et d'éthylènediamine selon la procédure générale de synthèse des 4-R-1,2,4-triazole décrite par Bayer et al.¹ Rdt. = 30 %. F > 260 °C. ¹H NMR (200 MHz) (D₂O) : 2,67 (singulet, CH₂), 6,40 (singulet, trz-H). IR : vibrations de torsion hors du plan du 1,2,4-triazole (ν) : 675 et 642 cm⁻¹, vibration C-H hors du plan (ν_{C-H}) : 887 cm⁻¹. Anal. calc.(trouvée) pour C₆H₈N₆ : %C = 43,90(44,07) ; %H = 4,91(4,39) ; %N = 51,19(50,00).

1,2-bis(tétrazole-1-yl)propane (btzp)

Le btzp a été préparé selon la méthode générale de synthèse des tétrazole, décrite par Kamiya et Saito⁴ à partir d'azidure de sodium, de triéthylorthoformiate et de 1,2-diaminopropane. Rdt. = 73 %. Anal. calculée(trouvée) pour C₅H₈N₈ : %C = 33,33(33,43) ; %H = 4,48(4,67) ; %N = 62,19(52,55).

1,4-bis(tétrazole-1-yl)butane (btzb)

Le btzb a été préparé selon la méthode générale de synthèse des tétrazole, décrite par Kamiya et Saito⁴ à partir d'azidure de sodium, de triéthylorthoformiate et de 1,4-diaminobutane. Rdt. = 48 %. Anal. calculée(trouvée) pour C₆H₁₀N₈ : %C = 37,11(36,91) ; %H = 5,19(5,27) ; %N = 57,70(57,16).

Matériaux

[Fe(H₂O)₆](2-naphtalènesulfonate)₂

Une solution aqueuse (50 ml) de 65,1 mmol (15 g) de sel de sodium du 2-naphtalènesulfonate a été ajoutée à une solution aqueuse (10 ml) de 32,6 mmol (6,5 g) de chlorure de Fe(II) tétrahydrate et 10 mg d'acide ascorbique. Le volume a été réduit à 30 ml, puis la solution a été maintenue à l'air et à la température ambiante. Le composé précipite lentement à cette température. Il est filtré, lavé à l'eau et séché dans un dessiccateur. IR : $\nu_{\text{antisymétrique}}(\text{SO}_3^-) = 1270 \text{ cm}^{-1}$.

Les sels de Fe(II) avec les autres anions naphtalènesulfonate ont été préparés de façon identique.

[Fe(H₂O)₆](3-nitrophénylsulfonate)₂

Une solution aqueuse (60 ml) contenant 16,3 g (72,4 mmol) de sodium 3-nitrophénylsulfonate a été chauffée à 80 °C, puis ajoutée à une solution aqueuse (15 ml) contenant 7,2 g (36,1 mmol) de chlorure de fer(II) tétrahydrate et 5 mg d'acide ascorbique. Le volume de la solution a ensuite été réduit à 20 ml, et celle-ci a été laissée une nuit à l'air et à la température ambiante. Des monocristaux sous la forme de larges plaquettes jaunes ont pu ainsi être obtenus. Ils furent filtrés, lavés avec de l'eau et séchés dans un dessiccateur. Rdt. = 60 %. Anal. calc.(trouvée) pour C₁₂H₂₀N₂O₁₆S₂Fe : %C = 25,36(25,42) ; %H = 3,55(3,40) ; %N = 4,93(4,91) ; %S = 11,28(11,50) ; %Fe = 9,83(9,83).

Les sels de Fe(II) avec les autres anions phénylsulfonate ont été préparés de façon analogue au composé [Fe(H₂O)₆](3-nitrophénylsulfonate)₂ à partir du sel de sodium ou de l'acide correspondant. Les sels de sodium 4-chlorophénylsulfonate et 4-bromonitrophénylsulfonate ont été synthétisés en suivant une réaction de sulfonation².

[Fe(NH₂trz)₃](2-naphtalènesulfonate)₂•2H₂O (NH₂trz = 4-amino-1,2,4-triazole)

Une solution de 2 mmol (1,2 g) de [Fe(H₂O)₆](2-naphtalènesulfonate)₂ et 5 mg d'acide ascorbique dans 40 ml de méthanol, a été ajoutée sous agitation à une solution méthanolique (15 ml) contenant 6 mmol (0,5 g) de 4-amino-1,2,4-triazole. Un précipité blanc se forme instantanément. Il est filtré et laissé à l'air. Après quelques heures, le composé acquiert une couleur rose. Rdt. = 1,04 g (69 %). Anal. calc.(trouvée) pour C₂₆H₃₀S₂O₈FeN₁₂ : %C = 41,17(39,61) ; %H = 3,99(3,88) ; %N = 22,16(22,77) ; %S = 8,45(8,19) ; %Fe = 7,36(7,20). Les composés [Fe(NH₂trz)₃](A)₂•2H₂O (A⁻ = 1ns, 4OH-1ns, 4NH₂-1ns et 6OH-2ns ; ns = naphtalènesulfonate) ont été préparés de manière analogue.

[Fe₃(hyetrz)₆(H₂O)₃](CF₃SO₃)₆

A une solution aqueuse (10 ml) de 1,06 mmol (0,12 g) de hyetrz, est ajoutée une solution aqueuse (20 ml) de 0,54 mmol (0,25 g) de Fe(CF₃SO₃)₂•xH₂O. Le volume est réduit à 15 ml et la solution laissée au repos. Après quelques semaines, le composé cristallise sous la forme d'octogones mauves. Les cristaux sont filtrés, lavés à l'eau puis séchés à l'air. Rdt. = 17 %. IR : $\nu_{\text{antisymétrique}}(\text{SO}_3^-) = 1279 \text{ cm}^{-1}$.

[Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O

A une solution aqueuse (5 ml) de 2,2 mmol (0,25g) de hyetrz, est ajoutée une solution aqueuse (5 ml) de 0,73 mmol (0,27 g) de Cu(ClO₄)₂•6H₂O. La solution est filtrée et laissée à l'air. Après quelques jours, le composé cristallise sous la forme d'aiguilles bleues. Les cristaux sont filtrés et lavés à l'eau puis séchés dans un dessiccateur. Rdt. = 60%. Anal. calc.(trouvée) pour C₁₂H₂₇N₉Cl₂O₁₄Cu : %C = 21,98(21,96); %H = 4,15(4,38); %N = 19,22(18,29); %O = 34,15(33,67); %Cl = 10,81(10,98); %Cu = 9,69(9,60). IR : $\nu_1(\text{ClO}_4^-) = 626 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2(\text{ClO}_4^-) = 1093 \text{ cm}^{-1}$.

[Ni(hyetrz)₃](ClO₄)₂•2H₂O

A une solution aqueuse (5 ml) de 26,78 mmol (3,03g) de hyetrz, est ajoutée une solution aqueuse (5 ml) de 8,94 mmol (3,27 g) de Ni(ClO₄)₂•6H₂O. Un précipité violet se forme lentement à température ambiante. Il est filtré, lavé à l'eau puis séché dans un dessiccateur. Rdt. = 41%. Anal. calc.(trouvée) pour C₁₂H₂₅N₉Cl₂O₁₃Ni : %C = 22,76(22,82); %H = 3,98(3,85); %N = 19,92(19,97); %Cl = 11,20(11,27); %Ni = 9,27(9,32).

[Cu(hyetrz)₃](CF₃SO₃)₂•2H₂O

0,6 mmol (0,27 g) de Cu(CF₃SO₃)₂ dans 10 ml d'eau est ajoutée à 1,8 mmol (0,2g) de hyetrz dissous dans 10 ml d'eau. La solution est filtrée et en quelques semaines, le composé cristallise sous la forme de prismes bleus. Les cristaux sont filtrés et lavés à l'eau puis laissés à l'air. Rdt. = 40%. IR : $\nu_{\text{antisymétrique}}(\text{SO}_3^-) = 1269 \text{ cm}^{-1}$

[Fe(hyetrz)₃](Anion)₂•xH₂O (Anion = Cl⁻ (x = 3), NO₃⁻ (x = 2), Br⁻ (x = 3), I⁻ (x = 1), BF₄⁻ (x = 2), ClO₄⁻ (x = 2), PF₆⁻ (x = 2))

Les composés comprenant les anions chlorure, bromure, tétrafluoborate et perchlorate ont été préparés dans le méthanol en utilisant les sels de Fe(II) commerciaux correspondants. Les composés comprenant les anions nitrate, iodure et hexafluorophosphate ont été obtenus à partir de solutions éthanoliques des sels de potassium correspondants et de FeCl₂•4H₂O.

La méthode de préparation standard est la suivante :

Une solution alcoolique (5-15 ml) de Fe(Anion)₂•xH₂O (5 mmol), à laquelle on a ajouté au préalable 5 mg d'acide ascorbique, est versée dans une solution alcoolique (10 ml) de hyetrz (15 mmol) préalablement agitée. Pour les composés comprenant les anions Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, un précipité de couleur rose-violet est observé immédiatement après ajout alors qu'il est de couleur blanche pour les anions ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻. Le composé comprenant l'anion iodure est de couleur mauve. Les précipités sont filtrés et laissés à l'air. Après quelques heures, tous les composés conservent leur couleur initiale sauf le dérivé hexafluorophosphate qui devient rose après que les molécules d'éthanol ont été remplacées par des molécules d'eau. Pour le composé avec l'anion iodure, il a été nécessaire de refroidir le milieu réactionnel afin de faciliter la précipitation du produit et de sécher l'hydrate obtenu dans un dessiccateur sous vide en présence de silicagel afin d'empêcher sa décomposition.

[Fe(hyetrz)₃](BF₄)₂•H₂O

Il a été synthétisé sous azote en utilisant des solutions aqueuses des produits de départ dans des proportions analogues à ce qui a été mentionné plus haut. La solution a été concentrée sous vide, puis le précipité ainsi formé a été filtré et lavé deux fois avec une faible quantité d'eau et d'éthanol. Enfin, il a été séché sous vide en présence de P₄O₁₀ pendant 12 h.

Les analyses élémentaires sont reportées ci-dessous :

[Fe(hyetrz)₃]Cl₂•3H₂O : Anal. calc. (trouvée) pour C₁₂H₂₇N₉Cl₂O₆Fe : %C = 27,72(28,09) ; %H = 5,19(4,90) ; %N = 24,25(24,79) ; %Cl = 13,64(13,27) ; %Fe = 10,74(11,08). Rdt. = 68 %.

[Fe(hyetrz)₃]Br₂•3H₂O : Anal. calc. (trouvée) pour C₁₂H₂₇N₉Br₂O₆Fe : %C = 23,66(24,08) ; %H = 4,47(4,44) ; %N = 20,70(20,65) ; %Br = 26,24(24,80) ; %Fe = 9,17(10,19). Rdt. = 90 %.

[Fe(hyetrz)₃](ClO₄)₂•2H₂O : Anal. calc. (trouvée) pour C₁₂H₂₅N₉Cl₂O₁₃Fe : %C = 22,87(23,41) ; %H = 4,00(3,77) ; %N = 20,01(20,30) ; %Cl = 11,25(11,15) ; %Fe = 8,86(8,99). Rdt. = 77 %.

[Fe(hyetrz)₃](BF₄)₂•2H₂O : Anal. calc. (trouvée) pour C₁₂H₂₅N₉B₂F₈O₅Fe : %C = 23,83(24,07) ; %H = 4,17(4,02) ; %N = 20,84(20,30) ; %B = 3,57(3,58) ; %Fe = 9,23(9,33). Rdt. = 60 %.

[Fe(hyetrz)₃](BF₄)₂•H₂O : Anal. calc. (trouvée) pour C₁₂H₂₃N₉B₂F₈O₄Fe : %C = 24,57(24,77) ; %H = 3,92(3,82) ; %N = 21,49(21,35) ; %Fe = 9,23(9,33). Rdt. = 59 %.

[Fe(hyetrz)₃](BF₄)₂ : Anal. calc. (trouvée) pour C₁₂H₂₁N₉B₂F₈O₃Fe : %C = 25,34(25,35) ; %H = 3,69(3,56) ; %N = 22,17(22,08) ; %Fe = 9,82(9,68). Rdt. = 90 %.

[Fe(hyetrz)₃]I₂•H₂O : Anal. calc. (trouvée) pour C₁₂H₂₃N₉I₂O₄Fe : %C = 21,61(23,61) ; %H = 3,48(3,77) ; %N = 18,90(19,88) ; %Fe = 8,37(8,30). Rdt. = 30 %.

Le nombre de molécules d'eau de tous les composés synthétisés incluant [Fe(hyetrz)₃](NO₃)₂•2H₂O (Rdt. = 27 %) et [Fe(hyetrz)₃](PF₆)₂•2H₂O (Rdt. = 43 %) a été vérifié par analyses thermogravimétriques.

Les composés **[Fe(hyptz)₃](Anion)₂•xH₂O** (Anion = Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻), **[Fe(hybtz)₃](Anion)₂•xH₂O** (Anion = BF₄⁻, ClO₄⁻), **[Fe(hypetz)₃](Anion)₂•xH₂O** (Anion = Cl⁻, Br⁻) ont été préparés de façon analogue. Ils se présentent tous sous la forme de poudres roses ou blanches, suivant l'état de spin de l'ion Fe(II). Les fréquences vibrationnelles (IR) caractéristiques des anions polyatomiques, qui sont données ci-dessous, indiquent que ces anions ne sont pas coordonnés aux ions Fe(II) car elles sont très proches de celles trouvées pour des anions libres. [Fe(hyptz)₃](NO₃)₂•xH₂O : 1384 cm⁻¹ ; [Fe(hyptz)₃](BF₄)₂•xH₂O : ν₁ = 520 cm⁻¹ et ν₂ = 1040 cm⁻¹ ; [Fe(hyptz)₃](ClO₄)₂•xH₂O : ν₁ = 626 cm⁻¹ et ν₂ = 1090 cm⁻¹ ; [Fe(hybtz)₃](BF₄)₂•xH₂O : ν₁ = 522 cm⁻¹ et ν₂ = 1030 cm⁻¹ ; [Fe(hybtz)₃](ClO₄)₂•xH₂O : ν₁ = 627 cm⁻¹ et ν₂ = 1086 cm⁻¹.

[Fe(hyetrz)₃](3-nitrophénylsulphonate)₂•3H₂O

Une solution méthanolique (20 ml) contenant 3 mmol (1,72 g) de [Fe(H₂O)₆](3-nitrophénylsulfonate)₂ et 5 mg d'acide ascorbique a été chauffée à 60 °C et ajoutée sous agitation à une solution méthanolique (10 ml) contenant 9,1 mmol (1,03 g) de hyetrz. Un

précipité blanc s'est formé immédiatement. Celui-ci a été filtré, lavé avec du méthanol et séché à l'air. Pendant le séchage, le composé a changé de couleur, du blanc au rose. Rdt. = 83 %. Anal. calc.(trouvée) pour $C_{24}H_{35}N_{11}O_{16}S_2Fe$ (**1**•**3H₂O**) : %C = 33,77(33,50); %H = 4,13(3,99); %N = 18,05(18,28); %S = 7,51(6,66); %Fe = 6,54(6,44).

Les composés **[Fe(hyetrz)₃](3-nitrophénylsulphonate)₂•DMF** et **[Fe(hyetrz)₃](3-nitrophénylsulphonate)₂•DMA** ont été préparés de façon similaire au composé précédent en utilisant le diméthylformamide ou du *N,N*-diméthylacétamide comme solvant à la place du méthanol.

Pour **1**•**DMF** : Rdt. = 59 %. Anal. calc.(trouvée) pour $C_{27}H_{36}N_{12}O_{14}S_2Fe$ (**1**•**DMF**) : %C = 37,15(37,10); %H = 4,15(4,3); %N = 19,26(19,12); %S = 7,34(6,96); %Fe = 6,40(6,66). IR : $\nu(C=O)$: 1661 cm^{-1} , $\nu_a(NO_2)$ = 1533 cm^{-1} et $\nu_s(NO_2)$ = 1353 cm^{-1} .

Pour **1**•**DMA** : Rdt. = 62 %. IR : $\nu(C=O)$: 1620 cm^{-1} , $\nu_a(NO_2)$ = 1533 cm^{-1} et $\nu_s(NO_2)$ = 1350 cm^{-1} .

[Fe(ROHtrz)₃](Anion)₂•xH₂O avec ROHtrz = hyetrz, hyptrz, hybtrz et hypetrz; Anions phénylsulphonate (ps) et ses dérivés

Ces composés ont été préparés en suivant la procédure donnée pour **[Fe(hyetrz)₃](3-nitrophénylsulphonate)₂•3H₂O**. Les analyses élémentaires sont données ci-dessous.

[Fe(hyetrz)₃](4Cl-ps)₂•3H₂O : Anal. calc.(trouvée) pour $C_{24}H_{35}N_9S_2Cl_2O_{12}Fe$: %C = 34,63(34,57) ; %H = 4,23(4,15) ; %N = 15,15(15,22) ; %S = 7,70(6,85) ; %Fe = 6,71(6,72). Rdt. = 56 %.

[Fe(hyetrz)₃](4Cl-3NO₂ps)₂•3H₂O : Anal. calc.(trouvée) pour $C_{24}H_{33}N_{11}S_2Cl_2O_{16}Fe$: %C = 31,24(31,55) ; %H = 3,60(3,62) ; %N = 16,70(17,27) ; %Cl = 7,68(7,52) ; %Fe = 6,05(6,02). Rdt. = 62 %.

[Fe(hyetrz)₃](CH₃-ps)₂•3H₂O : Anal. calc.(trouvée) pour $C_{26}H_{35}N_9S_2O_{12}Fe$: %C = 39,75(41,07) ; %H = 4,49(4,90) ; %N = 16,05(14,35) ; %S = 8,16(7,36) ; %Fe = 7,11(7,17). Rdt. = 41 %.

[Fe(hyetrz)₃](ps)₂•2,5H₂O : Anal. calc.(trouvée) pour $C_{48}H_{72}N_{18}S_4O_{23}Fe_2$: %C = 38,84(38,20) ; %H = 4,59(4,81) ; %N = 16,94(16,71) ; %S = 8,04(8,50) ; %Fe = 7,26(7,40). Rdt. = 72 %.

[Fe(hyetrz)₃](4OH-ps)₂•2H₂O : Anal. calc.(trouvée) pour $C_{24}H_{35}N_9S_2O_{13}Fe$: %C = 37,06(37,24) ; %H = 4,53(4,42) ; %N = 16,21(16,19) ; %Fe = 7,18(6,76). Rdt. = 30 %.

[Fe(hyetrz)₃](4I-ps)₂ : Anal. calc.(trouvée) pour $C_{24}H_{29}N_9I_2O_9S_2Fe$: %C = 29,98(29,84) ; %H = 3,04(3,16) ; %N = 13,11(12,80) ; %I = 26,39(25,04) ; %Fe = 5,80(5,72). Rdt. = 80 %.

[Fe(hyetrz)₃](4Br-ps)₂ : Anal. calc.(trouvée) pour $C_{24}H_{29}N_9S_2Br_2O_9Fe$: %C = 32,83(33,22) ; %H = 3,42(3,36) ; %N = 14,48(14,53) ; %S = 7,09(7,39) ; %Br = 18,28(18,42) ; %Fe = 6,40(6,43). Rdt. = 77 %.

[Fe(hyptrz)₃](4Cl-ps)₂•H₂O : Anal. calc. (trouvée) pour $C_{27}H_{37}N_9S_2Cl_2O_{10}Fe$: %C = 38,68(38,58); %H = 4,45(4,43); %N = 15,03(14,75); %S = 7,65(6,29); %Fe = 6,66(6,67). Rdt. = 65 %.

$[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{Cl}\cdot 3\text{NO}_2\text{-ps})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Anal. calc.(trouvée) pour $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_{11}\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_{15}\text{Fe}$: %C = 34,25(34,33) ; %H = 3,93(3,81) ; %N = 16,27(16,24) ; %S = 6,77(6,25) ; %Cl = 7,48(7,61) ; %Fe = 5,89(6,11). Rdt. = 67 %.

$[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{Anion})_2$ (Anion = ClO_4^- , BF_4^-)

A une solution chaude de 0,96 mmol (0,35 g) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 2 mg d'acide ascorbique dissous dans 10 ml d'eau, est ajoutée une solution chaude de trois équivalents de btr (2,94 mmol (0,40 g) dissous dans un mélange de 5 ml d'eau et de 5 ml de méthanol. On laisse évaporer lentement la solution à température ambiante. Après une semaine, les cristaux de $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ ainsi obtenus sont filtrés, lavés à l'eau et séchés à l'air (240 mg, 38 %). Le composé $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$ a été préparé de la même façon en ajoutant une solution aqueuse de 1,39 mmol (0,19 g) de btr à une solution contenant 0,44 mmol (0,15 g) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 mg d'acide ascorbique. $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$: Anal. calc.(trouvée) pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Fe}$: %C = 21,74(21,69) ; %H = 1,82(1,89) ; %N = 38,02(36,76) ; %Cl = 10,69(10,72) ; %Fe = 8,42(8,27). $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{BF}_4)_2$: Anal. calc.(trouvée) pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{18}\text{B}_2\text{F}_8\text{Fe}$: %C = 22,60(23,63) ; %H = 1,90(2,22) ; %N = 39,53(40,35) ; %B = 3,38(2,69) ; %Fe = 8,75(7,74). IR(BF_4^-) : $\nu_1 = 521\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 1091\text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6\cdot \text{H}_2\text{O}$

A une solution aqueuse (20 ml) de 1,52 mmol (0,25g) de btre, est ajoutée une solution aqueuse (20 ml) de 0,48 mmol (0,18 g) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le volume de la solution est complété à 100 ml avec de l'eau et le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à obtenir une solution limpide. Au refroidissement, le composé précipite. Ce précipité est laissé au repos en solution et après quelques jours, des monocristaux sont collectés après évaporation lente d'une partie du solvant à la température ambiante. Les cristaux sont lavés avec de l'eau puis séchés à l'air. Rdt. = 12,4 %. Anal. calc.(trouvée) pour $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_{30}\text{Cl}_6\text{O}_{27}\text{Cu}_3$: %C = 21,68(22,22) ; %H = 2,79(2,60) ; %N = 25,28(25,09) ; %Cl = 12,80(12,80) ; %O = 25,99(25,55) ; %Cu = 11,47(11,35). IR : $\nu_1(\text{ClO}_4^-) = 623\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2(\text{ClO}_4^-) = 1102\text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{Anion})_2$ (Anion = ClO_4^- , BF_4^-)

A une solution de 3,21 mmol (0,54 g) de btzp dissoutes dans 10 ml d'éthanol, est ajoutée une solution chaude de 1 mmol (0,36 g) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 5 mg d'acide ascorbique, dissous dans 30 ml d'éthanol. Le composé $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ cristallise à température ambiante. Les cristaux sont prélevés et séchés à l'air. Rdt. = 73 %. Anal. calculée(trouvée) pour $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{FeN}_{24}$: %C = 22,65(22,88) ; %H = 3,04(3,01) ; %N = 42,27(42,20) ; %Fe = 7,02(7,49). IR(ClO_4^-) : $\nu_1 = 625\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 1100\text{ cm}^{-1}$. Le composé $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ a été obtenu de façon identique dans le méthanol comme solvant. IR(BF_4^-) : $\nu_1 = 520\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 1050\text{ cm}^{-1}$.

$[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{ClO}_4)_2$

A une solution de 2,98 mmol (0,58 g) de btzb dissous dans 80 ml de méthanol, est ajoutée une solution chaude de 0,99 mmol (0,36 g) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 5 mg d'acide ascorbique, dissous dans 10 ml de méthanol. Le composé cristallise à température ambiante.

Les cristaux sont prélevés et séchés à l'air. Rdt. = 38 %. Anal. calc.(trouvée) pour $C_{18}H_{30}Cl_2O_8FeN_{24}$: %C = 25,82(26,10) ; %H = 3,61(3,68) ; %N = 40,15(39,44) ; %Fe = 6,67(6,27).

A.III. Techniques expérimentales

Détection de la transition de spin par voie optique

Lorsque les transitions électroniques d-d ne sont pas masquées par la bande de transfert de charge, on peut distinguer les états BS et HS par leur spectre d'absorption dans le domaine visible, c'est à dire par leur couleur. Le dispositif suivant (figure A.1), monté au laboratoire par E. Codjovi^{5,6}, permet de suivre le changement de couleur en fonction de la température sur l'intervalle 77-450 K. Il est basé sur une mesure de réflectivité à 520 nm, qui est caractéristique de la couleur rose de tous les composés BS du Fe(II) étudiés dans cette thèse.

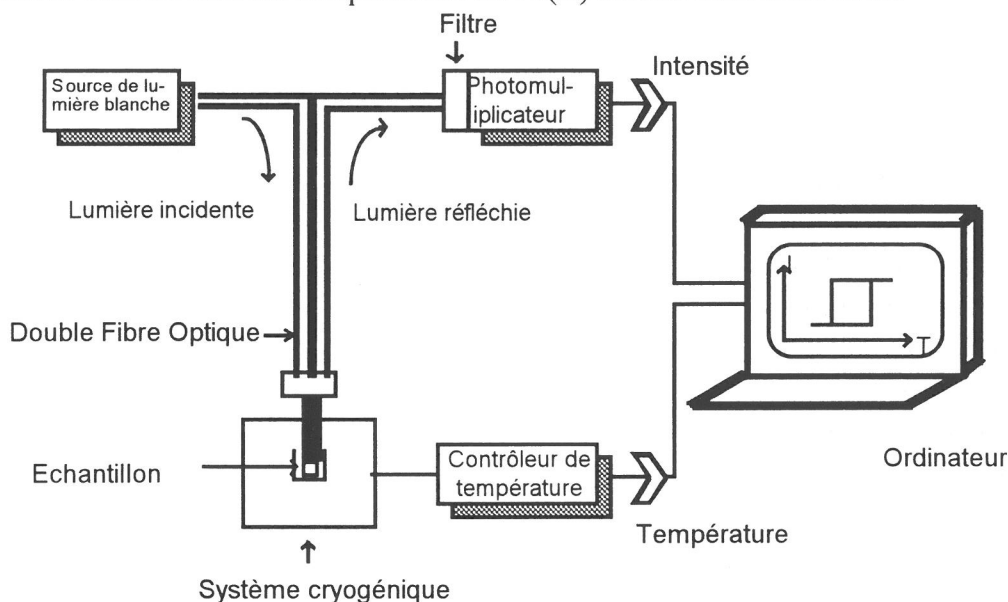


Figure A.1 : Appareil de détection du thermochromisme.

Si l'échantillon est relativement épais, les phénomènes de surface risquent d'être prépondérant dans la réponse de l'appareil, et non l'ensemble du matériau comme pour les mesures magnétiques que nous allons maintenant détailler.

Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été effectuées à l'aide de quatre appareils. Deux susceptomètres automatisés de type DSM-8, équipé soit d'un cryostat à circulation continue d'azote liquide de type TBT et d'un électroaimant Drusch EAF 16 UE (~ 1,7 T), fonctionnant dans la gamme 77 - 400 K ; soit d'un électroaimant Bruker (1 T) et d'un cryostat à circulation continue d'hélium liquide couvrant la gamme de température 4,2 - 300 K. Les étalonnages ont été réalisés avec

Hg[Co(NCS)₄]. Un magnétomètre Quantum Design MPMS-5 à détection SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) fonctionnant sur l'intervalle 2-350 K a également été utilisé, ainsi qu'un magnétomètre de type FONER PAR (Princeton Applied Research) 151 équipé d'un électroaimant Bruker (1T) fonctionnant dans la gamme 20-315 K. Ce dernier appareil a été utilisé pour les mesures du magnétisme sous pression qui ont été réalisées par V. Ksenofontov et G. Levchenko (Institut für Anorganische Chemie, Mainz, Allemagne). Les caractéristiques de la cellule haute pression hydrostatique sont les suivantes : poids ~ 8g, zone de pression 1-13 kbar, incertitude sur la pression ~ 0,5 kbar, dimensions du porte échantillon: diamètre 1 mm, longueur 5-7 mm. Les composés ont été recouverts d'huile de silicone qui a servi de milieu de transmission pour la pression. Ces mesures ont été réalisées en utilisant la dépendance connue en pression de la transition superconductrice d'un manomètre. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon ainsi que des contributions diamagnétiques des matériaux estimées d'après les tables de Pascal⁷.

Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en géométrie de transmission avec une source de ⁵⁷Co/Rh. Des cryostats à circulation continue d'hélium liquide ou d'azote liquide ont été utilisés suivant les besoins. Les déplacements isomériques se réfèrent au Fe naturel à température ambiante. Les spectres ont été calculés par la méthode des moindres carrés en utilisant une somme de lorentziennes. Les mesures ont été réalisées par L. Fournès (ICMCB) pour les composés décrits aux chapitres II et V, sous la direction de M. F. Rudolf (Université de Wrocław, Pologne) pour un composé du chapitre IV et par L. Salmon (Laboratoire de Chimie de coordination, Toulouse) pour le composé du chapitre VII.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les expériences de DSC ont été réalisées sur un appareil Perkin-Elmer DSC-7 fonctionnant dans la gamme 105 - 450 K par L. Rabardel (ICMCB). Les composés ont été placés dans un porte-échantillon en aluminium avec un couvercle serti. La température et l'enthalpie ont été étalonnées en utilisant les deux transitions cristal-cristal d'un échantillon de cyclopentane pur dont les températures et les enthalpies sont respectivement de 122,0 K, 4871 J mol⁻¹ ⁸ et 138,1 K, 346,5 J mol⁻¹ ⁹). Les incertitudes de mesure sur la température et sur l'enthalpie sont respectivement de ± 0,1 K et de ± 0,1 J mol⁻¹. Les expériences dans la zone 105-300 K ont été réalisées sous atmosphère d'hélium gazeux alors que les expériences dans la gamme 300-400 K ont été réalisées sous air ambiant. Les vitesses de chauffage ont été fixées à 1 K min⁻¹. Les données DSC ont été traitées à l'aide du système TAC7/DX de chez Perkin-Elmer.

Caractérisation structurale

Diffraction des Rayons X sur monocristal

Les monocristaux ont été étudiés sur des diffractomètres de type CAD4, STOE IPDS ou SMART CCD. G. Bravic et P. Guionneau (ICMCB) ont résolu les structures du chapitre III. Celle du chapitre VIII a été résolue par B. Chansou (Laboratoire de Chimie de coordination, Toulouse) alors que celles des chapitres IX et X ont été résolues par H. Koojman (Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht, Les Pays-Bas).

Diffraction des Rayons X sur poudres

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre à coups de type Philips PW 1710 utilisant la radiation K_{α} du Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Les composés ont été collés sur le support en utilisant de la graisse de silicone pour les mesures en température.

Spectrométrie d'absorption des Rayons X

Les spectres EXAFS ont été enregistrés sur le spectromètre EXAFS13 du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (Orsay) par A. Michalowicz et J. Moscovici. Le rayonnement synchrotron est issu de l'anneau de stockage DCI (énergie des particules accélérées : 1,85 GeV, intensité du courant : 300 mA). Un monochromateur « channel-cut »¹⁰ avec des cristaux Si331 a été utilisé. Les détecteurs sont des chambres à ionisation remplies d'air à basse pression ($\approx 0,2 \text{ atm}$). Chaque spectre est la somme de quatre enregistrements. Ces spectres ont été enregistrés à température ambiante et à basse température à l'aide d'un cryostat à circulation continue d'hélium liquide. Les composés à TS ont été glissés entre deux feuilles d'un polymère transparent aux rayons X, puis fixés sur un support en aluminium alors que les autres composés ont été étudiés sous la forme de pastilles homogènes.

Compléments d'information sur l'analyse des données EXAFS de $[Cu(hyetrz)_3](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$

L'analyse des données EXAFS a pu être réalisée en utilisant les programmes "EXAFS pour le MAC"¹¹ écrits par A. Michalowicz. Cette analyse standard EXAFS¹² inclue la suppression du fond continu du préseuil, le calcul de l'absorption atomique à l'aide d'un polynôme ou d'une fonction « cubic spline » et la normalisation des spectres EXAFS par la méthode de Lengeler-Eisenberger,¹³ ainsi que la réduction des données d'absorption $\mu(E)$ pour le spectre EXAFS $\chi(k)$ avec

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

où E_0 est l'énergie du seuil prise au maximum d'absorption à 8993 eV et E l'énergie du photon incident. La fonction de distribution radiale $F(R)$ a été calculée en utilisant les transformées de Fourier de $k^3 w(k) \chi(k)$ dans la zone $2-14 \text{ \AA}^{-1}$. $k^3 w(k)$ est la fenêtre d'apodisation de Kaiser-Bessel avec un coefficient de courbure $\tau = 2,5$. Après filtration de Fourier, la première sphère de coordination CuN_6 a été paramétrisée dans le domaine $3-13 \text{ \AA}^{-1}$ en utilisant la formule standard de l'EXAFS, sans diffusion multiple :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum \left[\frac{N}{R^2} |f(\pi, k)| e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}} \sin(2kR + 2\phi_1(k) + \psi(k)) \right]$$

où

- S_0^2 est un terme de réduction dû aux effets multiélectroniques,
- N est le nombre d'atomes d'azote voisins situés à la distance R du centre métallique,
- $\lambda(k) = \frac{k}{\Gamma}$ est le libre parcours moyen du photoélectron,
- σ est le facteur de Debye-Waller, caractéristique de la largeur de la distribution de la distance Cu – N,
- $\phi_1(k)$ est le déphasage de l'atome central,
- $|f(\pi, k)|$ et $\psi(k)$ sont l'amplitude et la phase du facteur de rétrodiffusion de l'azote,

Pour les ajustements, Γ a été pris égal à 1 \AA^{-2} et S_0^2 , le facteur d'échelle, à 0,94 afin d'obtenir (4+2) atomes d'azote dans la première sphère de coordination de $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Des amplitudes théoriques et des phases d'ondes sphériques calculées par le code FEFF ont été utilisées¹⁴. Il a été nécessaire de paramétrer l'énergie du seuil E_0 en ajoutant un paramètre supplémentaire ΔE_0 . Le site du Cu(II) étant fortement distordu, il a également été nécessaire d'introduire deux distances Cu – N, à 2 \AA et $2,36 \text{ \AA}$. C'est la raison pour laquelle l'EXAFS est représenté par la somme de deux termes.

Le facteur d'accord de l'ajustement est donné par :

$$\rho(\%) = \frac{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k) - k\chi_{\text{th}}(k)]^2}{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

La pertinence de l'amélioration apportée par le modèle à deux distances comparé à un ajustement avec une seule distance moyenne a été estimée en utilisant le test statistique standard F, décrit pour les ajustements EXAFS par Freund.¹⁵

$$F = \frac{(\rho_1 - \rho_2)(N_{\text{ind}} - n_2)}{\rho_2(n_2 - n_1)}$$

Lors de ce test, on augmente le nombre de paramètre de n_1 à n_2 , et ρ_1 et ρ_2 sont deux facteurs résiduels. L'ajustement a été effectué sur un spectre filtré contenant N_{ind} points indépendants, avec

$$N_{\text{ind}} = \left(\frac{2\Delta R \Delta k}{\pi + 2} \right)$$

où $\Delta R(\text{\AA})$ est la largeur du pic filtré de Fourier et $\Delta k(\text{\AA}^{-1})$ la largeur spectrale.

A.IV. Données cristallographiques



Table A.1 : Données expérimentales de l'étude de diffraction des RX de $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ à 120 K et 330 K.

Formule	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{S}_6\text{O}_{30}\text{F}_{18}\text{Fe}_3\text{N}_{18}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{S}_6\text{O}_{30}\text{F}_{18}\text{Fe}_3\text{N}_{18}$
Masse molaire	1848,52	1848,52
Forme et couleur du cristal	octogone violet	octogone incolore
Dimensions (mm)	0,50 × 0,25 × 0,25	1,60 × 0,80 × 0,80
T(K)	120	330
Système cristallin	rhomboédrique	rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}$ (n° 148)	$R\bar{3}$ (n° 148)
a, b, c (Å)	12,7363(1)	13,0183(3)
α, β, γ (°)	67,1744(1)	67,38(1)
V (Å ³)	1684,3(1)	1805,8(1)
Z	6	6
ρ_{calc} (g/cm ³)	1,82	1,70
μ (cm ⁻¹)	9,68	9,02
Nbre de réflexions enregistrées	18315	4608*
Nbre de réflexions indépendantes	2586	2714
$R(\text{int})$	0,0195	0,049
Nbre de réfl. utilisées	2375	1976
Nbre de paramètres	195	196
$R\bar{F}_{\text{obs}}$	0,022	0,063
$R\bar{F}_{\text{toutes les données}}$	0,025	0,085
$wR2(F^2)$	0,056	0,173
S (qualité de l'ajustement)	1,08	1,06

* Le cristal se détériore après 4 à 5 heures à 330 K.

Table A.2 : Positions atomiques pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ à 330 K.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Fe(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,00347(3) [†]
Fe(2)	-0,12778(2)	-0,12778(2)	-0,12778(2)	0,00477(3)
O(3)	-0,1988(4)	-0,0371(4)	-0,2698(3)	0,00732(10)
N(11)	-0,0169(3)	-0,1750(2)	0,0683(3)	0,00449(7)
N(12)	-0,0645(3)	-0,2225(3)	0,0247(3)	0,00487(7)
C(13)	-0,0668(4)	-0,3255(3)	0,0950(4)	0,00507(8)
N(14)	-0,0223(3)	-0,3475(3)	0,1813(3)	0,00552(8)
C(15)	0,0068(4)	-0,2522(3)	0,1615(3)	0,00570(10)
C(16)	-0,0078(5)	-0,4533(4)	0,2791(4)	0,00792(14)
C(17)	0,1147(6)	-0,5280(4)	0,2597(5)	0,00870(2)
O(18)	0,1480(4)	-0,5773(3)	0,1695(4)	0,00929(11)
C(40)	0,2310(7)	-0,3837(7)	0,4535(7)	0,001080(2)
F(41)	0,3342(4)	-0,3818(6)	0,4185(7)	0,001830(3)
F(42)	0,2163(6)	-0,4723(5)	0,4416(7)	0,002050(3)
F(43)	0,2002(8)	-0,4020(6)	0,5730(6)	0,001750(3)
S(50)	0,1296(1)	-0,2515(1)	0,4032(1)	0,00833(5)
O(51)	0,0223(4)	-0,2768(6)	0,4495(6)	0,001440(2)

[†] Les écarts types sur le dernier chiffre significatif seront donnés entre parenthèses tout au long de cette annexe.

O(52)	0,1436(5)	-0,1653(4)	0,4360(5)	0,001620(3)
O(53)	0,1760(7)	-0,2397(6)	0,2770(4)	0,001210(2)

Table A.3 : Positions atomiques pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ à 120 K.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Fe(1)	0,00000(1)	0,00000(1)	0,00000(1)	0,00101(1)
Fe(2)	-0,12866(1)	-0,12866(1)	-0,12866(1)	0,00139(1)
O(3)	-0,2063(1)	-0,0344(1)	-0,27163(9)	0,00224(2)
N(11)	-0,01441(9)	-0,16599(9)	0,06593(9)	0,00130(2)
N(12)	-0,05974(9)	-0,21988(9)	0,0238(1)	0,00149(2)
C(13)	-0,0579(1)	-0,3268(1)	0,0976(1)	0,00150(2)
N(14)	-0,0123(1)	-0,34484(9)	0,1854(1)	0,00160(2)
C(15)	0,0136(1)	-0,2431(1)	0,623(1)	0,00172(2)
C(16)	0,0070(1)	-0,4508(1)	0,2865(1)	0,00212(3)
C(17)	0,1341(1)	-0,5287(1)	0,2612(1)	0,00221(3)
O(18)	0,1588(1)	-0,58212(9)	0,1718(1)	0,00257(2)
C(40)	0,2381(1)	-0,4011(1)	0,4701(1)	0,00217(3)
F(41)	0,35120(8)	-0,40220(8)	0,42441(9)	0,00306(2)
F(42)	0,22543(9)	-0,49260(8)	0,45322(9)	0,00356(2)
F(43)	0,20870(9)	-0,41770(9)	0,58683(8)	0,00331(2)
S(50)	0,14211(3)	-0,26145(3)	0,40127(3)	0,00209(1)
O(51)	0,02633(9)	-0,2843(1)	0,4488(1)	0,27586(9)
O(52)	0,1489(1)	-0,1726(1)	0,4415(1)	0,00282(2)
O(53)	0,1940(1)	-0,2502(1)	0,27586(9)	0,00322(3)
H(31)	-0,194(2)	-0,074(2)	-0,314(2)	0,024(4)
H(32)	-0,193(2)	0,030(2)	-0,315(2)	0,023(4)
H(131)	-0,083(2)	-0,382(2)	0,092(2)	0,023(4)
H(151)	0,046(2)	-0,231(2)	0,209(2)	0,025(4)
H(161)	-0,014(2)	-0,425(2)	0,354(2)	0,024(4)
H(162)	-0,046(2)	-0,490(2)	0,299(2)	0,026(4)
H(171)	0,191(2)	-0,481(2)	0,237(2)	0,039(6)
H(172)	0,143(2)	-0,593(2)	0,335(2)	0,043(6)
H(181)	0,192(2)	-0,545(2)	0,112(2)	0,044(6)

Table A.4 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) pour $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ à 330 K et à 120 K.

	T = 330 K	T = 120 K		T = 330 K	T = 120 K
N(11)-N(12)	1,387(7)	1,388(2)	N(11)-N(12)-C(13)	106,6(5)	107,0(1)
N(11)-C(15)	1,299(7)	1,315(2)	N(12)-C(13)-N(14)	110,4(5)	110,1(2)
N(12)-C(13)	1,305(8)	1,318(2)	C(13)-N(14)-C(15)	105,5(5)	105,6(2)
C(13)-N(14)	1,344(8)	1,357(3)	C(13)-N(14)-C(16)	128,4(5)	129,1(2)
N(14)-C(15)	1,338(7)	1,355(2)	C(15)-N(14)-C(16)	126,1(5)	125,3(2)
N(14)-C(16)	1,480(9)	1,476(3)	N(11)-C(15)-N(14)	110,8(5)	110,2(2)
C(16)-C(17)	1,50(1)	1,518(3)	N(14)-C(16)-C(17)	111,8(6)	111,8(2)
C(17)-O(18)	1,40(1)	1,420(3)	C(16)-C(17)-O(18)	112,4(7)	111,0(2)
N(11)-Fe(1)-N(11)#5	180,0(2)	180,0(6)	Fe(1)-N(11)-N(12)	125,7(3)	127,6(1)
N(11)-Fe(1)-Fe(2)	55,3(1)	55,92(4)	Fe(1)-N(11)-C(15)	127,4(4)	125,2(1)
O(3) -Fe(2)-N(12)	176,7(2)	176,52(6)	N(12)-N(11)-C(15)	106,7(4)	107,1(1)
O(3) -Fe(2)-Fe(1)	125,4(2)	125,66(4)	Fe(2)-N(12)-N(11)	122,8(4)	122,7(1)
N(12)-Fe(2)-Fe(1)	56,2(1)	53,81(4)	Fe(2)-N(12)-C(13)	130,5(4)	130,2(1)

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents : #5 -y, -z, -x.

[Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O et [Cu(hyetrz)₃](CF₃SO₃)₂•2H₂O

Table A.5 : Données expérimentales de l'étude de diffraction des RX de [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O et pour [Cu(hyetrz)₃](CF₃SO₃)₂•2H₂O.

Formule	C ₁₂ H ₂₇ Cl ₂ O ₁₅ CuN ₉	C ₁₆ H ₂₃ F ₆ S ₂ O ₁₀ CuN ₉
Masse molaire	655,86	743,1
Forme et couleur du cristal	aiguille bleue	prisme bleu
Dimensions (mm)	0,12 × 0,15 × 0,78	0,60 × 0,50 × 0,35
T(K)	298	298
Système cristallin	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (n° 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (n° 2)
<i>a</i> (Å)	13,877(3)	13,54(3)
<i>b</i> (Å)	23,023(5)	14,37(3)
<i>c</i> (Å)	15,351(2)	15,61(4)
α (°)	90	95,9(1)
β (°)	91,10(2)	104,9(1)
γ (°)	90	106,5(1)
<i>V</i> (Å ³)	4904(2)	2763(11)
<i>Z</i>	8	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1,728	1,786
μ (Mo K α , cm ⁻¹)	12,27	10,83
Nbre de réflexions enregistrées	11881	18256
Nbre de réflexions indépendantes	9862	16021
<i>R</i> (int)	0,028	0,010
Nbre de réflexions utilisées	5791 ^a	10447
Nbre de paramètres	662	756
<i>R</i> (<i>F</i>) ^b	0,068	0,044
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^b	0,122	0,055
<i>S</i> (qualité de l'ajustement)	1,01	0,96

^a 4572 réflexions observées avec $I > 3\sigma(I)$ et 1219 réflexions faibles dans la zone $2^\circ < \theta < 19^\circ$

^b $R(F) = \sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|| / \sum |F_{\text{obs}}|$ pour $F_{\text{obs}} > 4\sigma(F_{\text{obs}})$; $wR(F^2) = [\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2 / \sum w F_{\text{obs}}^2]^{1/2}$;

$w = 1/(\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + 0,035F^2)$; $F = (F_{\text{obs}} + 2F_{\text{calc}})/3$

Table A.6 : Positions atomiques pour [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	0,5000	0,5000	0,5000	0,0275(3)
Cu(2)	0,48847(4)	0,49905(5)	0,24903(4)	0,0267(2)
Cu(3)	0,5000	0,5000	0,0000	0,0276(3)
N(11)	0,6164(4)	0,5348(3)	0,3984(3)	0,043(3)
N(12)	0,5873(4)	0,5471(3)	0,3145(3)	0,036(3)
C(13)	0,6505(5)	0,5823(3)	0,2809(4)	0,043(3)
N(14)	0,7207(4)	0,5947(3)	0,3401(4)	0,045(3)
C(15)	0,6964(6)	0,5651(5)	0,4109(5)	0,056(4)
C(16)	0,8044(6)	0,6326(5)	0,3280(7)	0,063(5)
C(17)	0,8681(9)	0,6126(8)	0,258(1)	0,098(9)
O(18)	0,816(1)	0,616(1)	0,1782(8)	0,17(1)
N(21)	0,4948(4)	0,4236(3)	0,4374(3)	0,035(2)
N(22)	0,4959(4)	0,4196(3)	0,3482(3)	0,033(2)
C(23)	0,4881(6)	0,3646(3)	0,3291(5)	0,042(3)

N(24)	0.4814(5)	0.3320(3)	0.4034(4)	0.043(3)
C(25)	0.4856(5)	0.3708(3)	0.4686(5)	0.041(3)
C(26)	0.4725(8)	0.2683(4)	0.4098(7)	0.063(5)
C(27)	0.565(1)	0.2377(6)	0.413(2)	0.13(1)
O(28)	0.627(1)	0.2544(9)	0.352(1)	0.17(1)
N(31)	0.3921(3)	0.5320(3)	0.4183(3)	0.033(3)
N(32)	0.3815(3)	0.5282(3)	0.3283(3)	0.031(2)
C(33)	0.2977(5)	0.5510(4)	0.3083(4)	0.041(3)
N(34)	0.2533(4)	0.5707(3)	0.3798(4)	0.042(3)
C(35)	0.3141(5)	0.5570(3)	0.4460(4)	0.041(3)
C(36)	0.1584(6)	0.5990(6)	0.3853(7)	0.073(6)
C(37)	0.0808(9)	0.560(1)	0.412(2)	0.13(1)
O(38)	0.101(1)	0.5335(9)	0.495(1)	0.15(1)
N(41)	0.6264(4)	0.4801(3)	0.1016(3)	0.042(3)
N(42)	0.6022(4)	0.4639(2)	0.1845(3)	0.033(2)
C(43)	0.6751(5)	0.4356(4)	0.2196(5)	0.048(4)
N(44)	0.7457(5)	0.4328(4)	0.1625(5)	0.056(4)
C(45)	0.7131(5)	0.4597(5)	0.0914(5)	0.054(4)
C(46)	0.8415(7)	0.4043(7)	0.1774(8)	0.093(8)
C(47)	0.9065(7)	0.443(1)	0.225(1)	0.12(1)
O(48)	0.869(1)	0.4659(8)	0.305(1)	0.13(1)
N(51)	0.4685(4)	0.5732(3)	0.0630(3)	0.035(2)
N(52)	0.4651(4)	0.5776(3)	0.1519(3)	0.034(2)
C(53)	0.4345(6)	0.6302(4)	0.1683(5)	0.049(4)
N(54)	0.4186(5)	0.6600(3)	0.0932(5)	0.049(3)
C(55)	0.4399(6)	0.6234(4)	0.0293(5)	0.050(4)
C(56)	0.3793(8)	0.7188(4)	0.084(1)	0.076(6)
C(57)	0.283(1)	0.7192(8)	0.049(2)	0.12(1)
O(58)	0.277(1)	0.6923(9)	-0.035(1)	0.16(1)
N(61)	0.4055(4)	0.4537(3)	0.0789(3)	0.033(2)
N(62)	0.3951(3)	0.4570(3)	0.1677(3)	0.030(2)
C(63)	0.3201(5)	0.4241(4)	0.1866(4)	0.041(3)
N(64)	0.2829(4)	0.3998(3)	0.1126(4)	0.040(3)
C(65)	0.3374(5)	0.4202(3)	0.0472(4)	0.037(3)
C(66)	0.1978(6)	0.3624(4)	0.1027(6)	0.052(4)
C(67)	0.1123(6)	0.3952(5)	0.0733(7)	0.065(5)
O(68)	0.1278(5)	0.4185(5)	-0.0095(5)	0.077(4)
Cl(70)	0.1175(2)	0.5722(2)	0.1084(2)	0.060(1)
O(71)	0.2146(6)	0.5572(6)	0.1120(6)	0.102(6)
O(72)	0.0766(9)	0.5447(7)	0.0335(9)	0.124(9)
O(73)	0.079(1)	0.550(1)	0.182(1)	0.18(2)
O(74)	0.102(1)	0.6309(8)	0.105(2)	0.18(2)
Cl(75)	0.1709(3)	0.3863(2)	0.3794(2)	0.087(2)
O(76)	0.180(3)	0.446(1)	0.363(2)	0.25(3)
O(77)	0.122(1)	0.3777(8)	0.4550(9)	0.14(1)
O(78)	0.123(1)	0.3604(8)	0.314(1)	0.14(1)
O(79)	0.265(1)	0.366(1)	0.388(1)	0.19(2)
Cl(80)	0.4401(5)	0.2580(2)	0.1307(3)	0.096(3)
O(81)	0.475(1)	0.3142(5)	0.1366(9)	0.123(9)
O(82)	0.513(2)	0.2173(8)	0.120(2)	0.18(2)
O(83)	0.382(2)	0.255(1)	0.057(1)	0.17(2)
O(84)	0.387(1)	0.247(1)	0.203(1)	0.18(2)
Cl(85)	0.5585(5)	0.7420(2)	0.3259(3)	0.102(3)
O(86)	0.503(1)	0.6929(8)	0.348(1)	0.15(1)
O(87)	0.532(2)	0.7906(7)	0.374(2)	0.17(2)
O(88)	0.545(2)	0.753(1)	0.240(1)	0.19(2)
O(89)	0.653(2)	0.728(1)	0.347(2)	0.24(3)
O(91)	0.7227(7)	0.3595(5)	0.3911(6)	0.085(5)

O(92)	0,337(2)	0,317(1)	-0,094(1)	0,20(2)
O(93)	-0,079(1)	0,339(1)	0,389(1)	0,19(2)
H(131)	0,644	0,598	0,220	
H(151)	0,732	0,565	0,466	
H(161)	0,778	0,673	0,308	
H(162)	0,838	0,641	0,386	
H(171)	0,933	0,631	0,261	
H(172)	0,884	0,567	0,274	
H(231)	0,486	0,350	0,269	
H(251)	0,480	0,363	0,532	
H(261)	0,446	0,251	0,356	
H(262)	0,432	0,256	0,461	
H(271)	0,557	0,192	0,424	
H(272)	0,593	0,245	0,488	
H(331)	0,269	0,550	0,247	
H(351)	0,302	0,563	0,511	
H(361)	0,162	0,630	0,433	
H(362)	0,141	0,618	0,330	
H(371)	0,016	0,583	0,413	
H(372)	0,069	0,530	0,363	
H(431)	0,676	0,421	0,282	
H(451)	0,750	0,462	0,033	
H(461)	0,827	0,365	0,211	
H(462)	0,866	0,390	0,119	
H(471)	0,967	0,422	0,238	
H(472)	0,918	0,476	0,185	
H(531)	0,424	0,649	0,227	
H(551)	0,436	0,635	-0,034	
H(561)	0,383	0,739	0,144	
H(562)	0,424	0,742	0,045	
H(571)	0,237	0,696	0,092	
H(572)	0,254	0,760	0,050	
H(631)	0,296	0,415	0,247	
H(651)	0,327	0,410	-0,016	
H(661)	0,209	0,330	0,064	
H(662)	0,184	0,346	0,165	
H(671)	0,054	0,370	0,073	
H(672)	0,101	0,429	0,116	

Table A.7 : Positions atomiques pour $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
Cu(1)	0,5000	0,5000	0,0000	O(58)	0,4226(3)	0,0864(2)	0,4823(2)
Cu(2)	0,48785(3)	0,48342(2)	0,24408(2)	N(61)	0,6300(2)	0,5422(2)	0,4451(1)
Cu(3)	0,5000	0,5000	0,5000	N(62)	0,6207(2)	0,5489(2)	0,3559(1)
N(11)	0,6061(2)	0,4440(2)	0,1160(1)	C(63)	0,7186(3)	0,5821(2)	0,3496(2)
N(12)	0,5777(2)	0,4200(2)	0,1917(1)	N(64)	0,7920(2)	0,5969(2)	0,4310(2)
C(13)	0,6271(3)	0,3585(2)	0,2222(2)	C(65)	0,7335(3)	0,5714(2)	0,4879(2)
N(14)	0,6867(2)	0,3417(2)	0,1698(2)	C(66)	0,9106(3)	0,6245(3)	0,4491(2)
C(15)	0,6719(3)	0,3950(2)	0,1050(2)	C(67)	0,9399(5)	0,5452(5)	0,4037(5)
C(16)	0,7488(3)	0,2716(3)	0,1774(2)	O(68)	0,8956(4)	0,5239(4)	0,3128(3)
C(17)	0,6797(5)	0,1731(3)	0,1239(3)	C(70)	0,0406(4)	0,2154(3)	0,2668(3)
O(18)	0,6438(4)	0,1824(3)	0,0344(2)	F(71)	0,0745(3)	0,1985(2)	0,3486(2)
N(21)	0,5266(2)	0,6247(2)	0,0874(1)	F(72)	0,0841(3)	0,1728(2)	0,2146(2)
N(22)	0,5372(2)	0,6226(2)	0,1767(1)	F(73)	-0,0649(3)	0,1723(2)	0,2370(3)

C(23)	0,5619(3)	0,7137(2)	0,2167(2)	S(74)	0,07789(8)	0,34566(6)	0,26619(5)
N(24)	0,5672(2)	0,7752(2)	0,1569(2)	O(75)	0,0292(3)	0,3829(2)	0,3273(2)
C(25)	0,5452(3)	0,7165(2)	0,0768(2)	O(76)	0,1940(3)	0,3757(2)	0,2978(2)
C(26)	0,6008(4)	0,8838(2)	0,1770(3)	O(77)	0,0347(3)	0,3488(3)	0,1739(2)
C(27)	0,5362(5)	0,9218(3)	0,2292(3)	C(80)	0,1929(6)	0,0178(5)	0,0296(4)
O(28)	0,4288(3)	0,8964(2)	0,1823(3)	F(81)	0,1654(4)	-0,0773(3)	0,0266(4)
N(31)	0,3695(2)	0,4265(2)	0,0400(1)	F(82)	0,1431(4)	0,0565(4)	0,0788(4)
N(32)	0,3621(2)	0,4213(2)	0,1262(1)	F(83)	0,1559(5)	0,0285(4)	-0,0533(3)
C(33)	0,2654(3)	0,3636(2)	0,1179(2)	S(84)	0,3357(1)	0,07723(6)	0,07304(6)
N(34)	0,2080(2)	0,3308(2)	0,0302(2)	O(85)	0,3508(4)	0,1799(2)	0,0724(2)
C(35)	0,2761(3)	0,3713(2)	-0,0153(2)	O(86)	0,3612(3)	0,0560(2)	0,1619(2)
C(36)	0,0967(3)	0,2629(3)	-0,0077(2)	O(87)	0,3775(4)	0,0288(2)	0,0138(2)
C(37)	0,0197(4)	0,3163(4)	-0,0447(3)	C(90)	0,9739(6)	0,9270(5)	0,2841(4)
O(38)	0,0495(6)	0,3716(5)	-0,1105(4)	F(91)	1,0116(5)	0,9426(4)	0,2170(4)
O(39)	0,0235(8)	0,4009(6)	0,0100(6)	F(92)	1,0528(5)	0,9580(4)	0,3559(4)
N(41)	0,4050(2)	0,5630(2)	0,3868(1)	F(93)	0,9149(6)	0,9865(3)	0,2903(4)
N(42)	0,3964(2)	0,5449(2)	0,2958(1)	S(94)	0,8903(1)	0,80333(8)	0,26968(8)
C(43)	0,3200(3)	0,5765(2)	0,2523(2)	O(95)	0,8581(4)	0,8012(3)	0,3492(3)
N(44)	0,2783(2)	0,6157(2)	0,3108(2)	O(96)	0,9646(5)	0,7501(4)	0,2664(3)
C(45)	0,3336(3)	0,6053(2)	0,3934(2)	O(97)	0,8089(4)	0,7869(3)	0,1912(3)
C(46)	0,1925(3)	0,6615(3)	0,2898(3)	C(100)	0,7873(5)	0,1578(4)	0,4415(4)
C(47)	0,2327(4)	0,7579(3)	0,2646(3)	F(101)	0,8552(4)	0,1906(4)	0,5247(3)
O(48)	0,2573(3)	0,7434(2)	0,1817(2)	F(102)	0,7456(4)	0,0596(3)	0,4293(3)
N(51)	0,4416(2)	0,3685(1)	0,4157(1)	F(103)	0,8448(4)	0,1793(4)	0,3878(4)
N(52)	0,4433(2)	0,3537(2)	0,3276(1)	S(104)	0,6842(1)	0,21416(7)	0,42611(6)
C(53)	0,3940(3)	0,2594(2)	0,2956(2)	O(105)	0,6174(3)	0,1731(3)	0,3361(2)
N(54)	0,3598(2)	0,2130(2)	0,3585(2)	O(106)	0,6357(3)	0,1869(2)	0,4963(2)
C(55)	0,3922(3)	0,2834(2)	0,4328(2)	O(107)	0,7397(4)	0,3173(2)	0,4396(3)
C(56)	0,3005(3)	0,1076(2)	0,3498(2)	O(110)	0,6872(4)	0,8187(2)	0,4191(2)
C(57)	0,3720(4)	0,0507(3)	0,3876(3)	O(120)	0,2035(3)	0,5723(3)	0,0448(2)

Table A.8 : Angles de liaison (°) avec le Cu(II) pour [Cu(hyetrz)₃](ClO₄)₂•3H₂O.

N11 – Cu1 – N21	90,0(2)	N21 – Cu1 – N31'	89,8(2)	N41 – Cu3 – N51	90,6(2)
N11 – Cu1 – N31	88,6(2)	N31 – Cu1 – N11'	91,4(2)	N41 – Cu3 – N61	89,1(2)
N11 – Cu1 – N11'	180,0	N31 – Cu1 – N21'	89,8(2)	N41 – Cu3 – N41"	180,0
N11 – Cu1 – N21'	90,0(2)	N31 – Cu1 – N31'	180,0	N41 – Cu3 – N51"	89,4(2)
N11 – Cu1 – N31'	91,4(2)	N11' – Cu1 – N21'	90,0(2)	N41 – Cu3 – N61"	90,9(2)
N21 – Cu1 – N31	90,2(2)	N11' – Cu1 – N31'	88,6(2)	N51 – Cu3 – N61	90,2(2)
N21 – Cu1 – N11'	90,0(2)	N21' – Cu1 – N31'	90,2(2)	N51 – Cu3 – N41"	89,4(2)
N21 – Cu1 – N21'	180,0			N51 – Cu3 – N51"	180,0
N12 – Cu2 – N22	94,7(2)	N22 – Cu2 – N62	92,6(2)	N51 – Cu3 – N61"	89,8(2)
N12 – Cu2 – N32	91,0(2)	N32 – Cu2 – N42	172,2(2)	N61 – Cu3 – N41"	90,9(2)
N12 – Cu2 – N42	86,3(2)	N32 – Cu2 – N52	91,8(2)	N61 – Cu3 – N51"	89,8(2)
N12 – Cu2 – N52	88,8(2)	N32 – Cu2 – N62	93,5(2)	N61 – Cu3 – N61"	180,0
N12 – Cu2 – N62	171,7(2)	N42 – Cu2 – N52	95,5(2)	N41" – Cu3 – N51"	90,6(2)
N22 – Cu2 – N32	84,0(2)	N42 – Cu2 – N62	90,2(2)	N41" – Cu3 – N61"	89,1(2)
N22 – Cu2 – N42	88,9(2)	N52 – Cu2 – N62	84,2(2)	N51" – Cu3 – N61"	90,2(2)
N22 – Cu2 – N52	174,6(2)				
Cu1 – N11 – N12	119,2(4)	Cu1 – N21 – N22	122,4(4)	Cu1 – N31 – N32	129,9(4)
Cu1 – N11 – C15	130,9(5)	Cu1 – N21 – C25	129,8(5)	Cu1 – N31 – C35	123,7(5)
Cu2 – N12 – N11	122,7(4)	Cu2 – N22 – N21	125,8(4)	Cu2 – N32 – N31	123,1(4)
Cu2 – N12 – C13	126,8(5)	Cu2 – N22 – C23	126,9(5)	Cu2 – N42 – N41	123,1(4)
Cu2 – N32 – C33	130,0(5)	Cu2 – N42 – C43	126,4(5)	Cu2 – N52 – C53	128,9(5)

Cu2 – N52 – N51	124,4(4)	Cu2 – N62 – N61	124,0(4)	Cu2 – N62 – C63	129,3(5)
Cu3 – N41 – N42	118,1(4)	Cu3 – N51 – N52	123,9(4)	Cu3 – N61 – N62	128,6(4)
Cu3 – N41 – C45	131,6(5)	Cu3 – N51 – C55	127,9(5)	Cu3 – N61 – C65	122,8(4)

Les atomes primés sont générés par l'opération de symétrie 1-x, 1-y, 1-z alors que les atomes doublement primés sont générés par 1-x, 1-y, -z.

Table A.9 : Angles de liaisons avec le Cu(II) pour [Cu(hyetrz)₃](CF₃SO₃)₂•2H₂O.

N11 – Cu1 – N21	89,9(1)	N21 – Cu1 – N31'	89,0(1)	N41 – Cu3 – N51	88,4(1)
N11 – Cu1 – N31	86,4(1)	N31 – Cu1 – N11'	93,6(1)	N41 – Cu3 – N61	86,8(1)
N11 – Cu1 – N11'	180,0	N31 – Cu1 – N21'	89,0(1)	N41 – Cu3 – N41''	180,0
N11 – Cu1 – N21'	90,1(1)	N31 – Cu1 – N31'	180,0	N41 – Cu3 – N51''	91,6(1)
N11 – Cu1 – N31'	93,6(1)			N41 – Cu3 – N61''	93,2(1)
N21 – Cu1 – N31	91,0(1)			N51 – Cu3 – N61	89,9(1)
N21 – Cu1 – N11'	90,1(1)			N51 – Cu3 – N41''	91,6(1)
N21 – Cu1 – N21'	180,0			N51 – Cu3 – N51''	180,0
				N51 – Cu3 – N61''	90,1(1)
N12 – Cu2 – N22	91,6(1)	N22 – Cu2 – N62	90,3(1)	N61 – Cu3 – N41''	93,2(1)
N12 – Cu2 – N32	98,8(1)	N32 – Cu2 – N42	90,6(1)	N61 – Cu3 – N51''	90,1(1)
N12 – Cu2 – N42	179,2(1)	N32 – Cu2 – N52	98,2(1)	N61 – Cu3 – N61''	180,0
N12 – Cu2 – N52	92,2(1)	N32 – Cu2 – N62	175,7(1)	N41'' – Cu3 – N51''	88,5(4)
N12 – Cu2 – N62	98,3(1)	N42 – Cu2 – N52	87,3(1)	N41'' – Cu3 – N61''	86,2(4)
N22 – Cu2 – N32	86,6(1)	N42 – Cu2 – N62	92,3(1)	N51'' – Cu3 – N61''	89,7(4)
N22 – Cu2 – N42	89,0(1)	N52 – Cu2 – N62	85,1(1)		
N22 – Cu2 – N52	173,9(1)				
Cu1 – N11 – N12	123,9(2)	Cu1 – N21 – N22	120,4(2)	Cu1 – N31 – N32	129,2(2)
Cu1 – N11 – C15	125,1(3)	Cu1 – N21 – C25	131,2(2)	Cu1 – N31 – C35	124,4(2)
Cu2 – N12 – N11	122,3(2)	Cu2 – N22 – N21	128,1(2)	Cu2 – N52 – N51	124,7(2)
Cu2 – N12 – C13	129,8(2)	Cu2 – N22 – C23	124,5(2)	Cu2 – N62 – N61	128,3(2)
Cu2 – N32 – N31	125,3(2)	Cu2 – N42 – N41	124,8(2)	Cu2 – N52 – C53	127,7(2)
Cu2 – N32 – C33	127,3(2)	Cu2 – N42 – C43	127,3(3)	Cu2 – N62 – C63	122,2(2)
Cu3 – N41 – N42	126,6(2)	Cu3 – N51 – N52	125,1(2)	Cu3 – N61 – N62	125,6(2)
Cu3 – N41 – C45	126,0(3)	Cu3 – N51 – C55	126,7(2)	Cu3 – N61 – C65	127,8(2)

Les atomes primés sont générés par l'opération de symétrie 1-x, 1-y, -z alors que les atomes doublement primés sont générés par l'opération 1-x, 1-y, 1-z.

[Fe(btr)₃](ClO₄)₂

Table A.10 : Données expérimentales de l'étude de diffraction des RX de [Fe(btr)₃](ClO₄)₂ à 260 K, 190 K et 150 K.

Formule	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ O ₈ FeN ₁₈	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ O ₈ FeN ₁₈	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ O ₈ FeN ₁₈
Masse molaire	663	663	663
Dim. du cristal (mm)	0,45 × 0,225 × 0,05	0,45 × 0,225 × 0,05	0,45 × 0,225 × 0,05
T(K)	260	190	150
Système cristallin	rhomboédrique	rhomboédrique	rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}$ (n° 148)	$R\bar{3}$ (n° 148)	$R\bar{3}$ (n° 148)
a, b (Å)	10,9708 (8)	10,9379(8)	10,030(1)
c (Å)	35,517 (4)	34,555(3)	33,008(4)
α, β (°)	90	90	90
γ (°)	120	120	120
V (Å ³)	3702,0 (4)	3580,2(4)	3477,5(4)
Z	6	6	6
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,78	1,85	1,90
μ (Mo Kα, cm ⁻¹)	9,4	9,35	9,63
Nbre de réfl. enregistrées	17094	19818	22010
Nbre de réfl. indépend.	1314	1280	1254
Nbre de réfl. utilisées	963 [I > 2σ(I)]	997 [I > 2σ(I)]	958 [I > σ(I)]
Nbre de paramètres	142	142	151
R(F) ^b	0,040	0,038	0,072
wR(F ²) ^b	0,045	0,042	0,079
S (qualité de l'ajustement)	1,15	1,12	1,08

^b $R(F) = \sum | |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| | / \sum |F_{\text{obs}}|$; $wR(F^2) = [\sum w(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2 / \sum w |F_{\text{obs}}|^2]^{1/2}$; $w = w'(1 - |\Delta F / 6\sigma(F)|^2)^2$ et $w' = \sum (r = 1, x) \text{ArTr}(x)$, où Ar sont les coefficients du polynome de Chesbyshev Tr(x) avec $x = F_{\text{calc}} / F_{\text{calc}}(\text{max})$.

Table A.11 : Positions atomiques pour [Fe(btr)₃](ClO₄)₂ à 260 K, 190 K et 150 K.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
260 K				
Fe(1)	0	0	0	0,0219
Fe(2)	1/3	-1/3	1/6	0,0209
N(1)	0,1867(3)	0,0841(3)	0,03464(8)	0,0305
N(2)	0,2097(4)	0,1752(3)	0,06453(9)	0,0404
N(3)	0,3137(3)	0,0553(3)	0,07556(8)	0,0288
N(4)	0,3747(3)	-0,0082(3)	0,09484(9)	0,0311
N(5)	0,5201(3)	-0,0766(4)	0,1117(1)	0,0448
N(6)	0,3976(3)	-0,1478(3)	0,13245(9)	0,0307
C(1)	0,2489(4)	0,0132(4)	0,0419(1)	0,0314
C(2)	0,2849(4)	0,1545(4)	0,0887(1)	0,0388
C(3)	0,5032(4)	0,0056(5)	0,0891(1)	0,0460
C(4)	0,3129(4)	-0,1046(4)	0,1220(1)	0,0333
Cl(1)	2/3	1/3	0,15528(7)	0,0636
Cl(2)	2/3	1/3	0,00201(6)	0,0608
O(11)	0,5432(9)	0,227(1)	0,1670(2)	0,2339
O(12)	2/3	1/3	0,1154(2)	0,1170
O(21)	2/3	1/3	-0,0352(4)	0,2332
O(22)	0,6919(8)	0,2288(7)	0,0141(3)	0,1671
H(1)	0,252(5)	-0,056(5)	0,026(1)	0,05(1) [*]

Annexes

H(2)	0,321(5)	0,200(5)	0,112(1)	0,05(1)*
H(3)	0,570(5)	0,064(6)	0,070(2)	0,07(2)*
H(4)	0,221(5)	-0,134(5)	0,128(1)	0,06(1)*

190 K

Fe(1)	0	0	0	0,0129
Fe(2)	1/3	-1/3	1/6	0,0114
N(1)	0,1862(3)	0,0839(3)	0,03549(9)	0,0191
N(2)	0,2102(4)	0,1757(4)	0,0664(1)	0,0253
N(3)	0,3142(3)	0,0544(3)	0,07730(9)	0,0187
N(4)	0,3735(3)	-0,0117(3)	0,09713(9)	0,0182
N(5)	0,5149(4)	-0,0882(4)	0,1135(1)	0,0257
N(6)	0,3880(3)	-0,1626(3)	0,13368(9)	0,0163
C(1)	0,2493(4)	0,0124(4)	0,0426(1)	0,0197
C(2)	0,2866(5)	0,1543(4)	0,0911(1)	0,0231
C(3)	0,5019(5)	0,0006(5)	0,0914(1)	0,0269
C(4)	0,3065(4)	-0,1139(4)	0,1238(1)	0,0186
Cl(1)	2/3	1/3	0,15528(6)	0,0373
Cl(2)	2/3	1/3	0,00192(6)	0,0427
O(11)	0,5462(8)	0,2218(9)	0,1658(2)	0,1807
O(12)	2/3	1/3	0,1114(2)	0,0582
O(21)	2/3	1/3	-0,0385(2)	0,1280
O(22)	0,6899(6)	0,2247(5)	0,0157(2)	0,0839
H(1)	0,255(5)	-0,057(5)	0,028(1)	0,03(1)*
H(2)	0,326(5)	0,202(5)	0,115(1)	0,04(1)*
H(3)	0,566(5)	0,067(6)	0,076(2)	0,04(2)*
H(4)	0,222(5)	-0,141(5)	0,132(1)	0,03(1)*

150 K

Fe(1)	1/3	-1/3	1/6	0,0224
Fe(2)	0	0	0	0,0230
N(1)	0,4005(5)	-0,1647(5)	0,1318(1)	0,0268
N(2)	0,5030(5)	-0,1252(5)	0,1022(1)	0,0307
N(3)	0,3841(5)	-0,0198(5)	0,0919(1)	0,0284
N(4)	0,3203(5)	0,0407(5)	0,0715(1)	0,0280
N(5)	0,2434(5)	0,1808(5)	0,0554(2)	0,0325
N(6)	0,1692(5)	0,0553(5)	0,0340(1)	0,0256
C(1)	0,3317(7)	-0,1001(6)	0,1254(2)	0,0281
C(2)	0,4881(7)	-0,0405(7)	0,0784(2)	0,0328
C(3)	0,3325(7)	0,1684(6)	0,0779(2)	0,0303
C(4)	0,2174(6)	-0,0245(6)	0,0438(2)	0,0284
Cl(1)	2/3	1/3	0,01344(9)	0,0412
Cl(2)	2/3	1/3	0,16700(9)	0,0396
O(110)	0,665(2)	0,212(1)	-0,0012(3)	0,0847
O(111)	0,562(4)	0,209(3)	0,0006(7)	0,1072
O(12)	2/3	1/3	0,0574(3)	0,0674
O(21)	2/3	1/3	0,2106(3)	0,0789
O(22)	0,5645(6)	0,3666(7)	0,1527(2)	0,0601
H(1)	0,260(6)	-0,098(5)	0,139(2)	0,01(1)*
H(2)	0,532(7)	0,004(7)	0,058(2)	0,03(1)*
H(3)	0,398(6)	0,238(6)	0,094(2)	0,01(2)*
H(4)	0,192(6)	-0,114(7)	0,030(2)	0,02(1)*

* U(iso)

$[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Table A.12 : Données expérimentales de l'étude de diffraction des RX de $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Formule	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Cu}_3\text{N}_{30}\text{Cl}_6\text{O}_{25}$
Masse molaire	1662,23
Forme et couleur du cristal	hexagone bleu
Dimensions (mm)	$0,05 \times 0,1 \times 0,4$
T(K)	150
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$ (n° 2)
a (Å)	12,488(1)
b (Å)	13,195(1)
c (Å)	19,756(2)
α (°)	78,959(8)
β (°)	84,553(8)
γ (°)	63,869(7)
V (Å ³)	2868,4(5)
Z	2
ρ_{calc} (g/cm ³)	1,925
ρ_{mes} (g/cm ³)	1,900
μ (Mo K α , cm ⁻¹)	15,0
Nbre de réflexions enregistrées	11106
Nbre de réflexions indépendantes	10579
R(int)	0,0665
Nbre de paramètres	884
$R(F)$	0,058
$wR(F^2)$	0,121
S (qualité de l'ajustement)	1,012

Table A.13 : Positions atomiques pour $[\text{Cu}_3(\text{btre})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	0,41988(6)	0,43980(6)	0,79087(4)	0,0107(2)
Cu(2)	0,74435(7)	0,22643(7)	0,75118(4)	0,0091(2)
Cu(3)	1,06433(6)	0,00852(6)	0,70825(4)	0,0101(2)
O(1)	0,3614(4)	0,6321(4)	0,7236(3)	0,0281(16)
O(2)	1,1439(4)	-0,2055(4)	0,7560(3)	0,0249(17)
N(101)	0,5608(4)	0,4482(4)	0,8246(3)	0,0117(14)
N(102)	0,6787(4)	0,3725(4)	0,8189(3)	0,0124(17)
N(104)	0,6671(4)	0,5061(4)	0,8744(3)	0,0111(16)
N(111)	0,6739(4)	0,5018(4)	1,1246(3)	0,0132(17)
N(112)	0,7758(5)	0,3994(5)	1,1299(3)	0,0180(17)
N(114)	0,7627(5)	0,4937(5)	1,0242(3)	0,0152(17)
N(201)	0,6266(4)	0,1713(4)	0,8012(3)	0,0118(16)
N(202)	0,5168(4)	0,2394(4)	0,8289(3)	0,0116(16)
N(204)	0,5435(4)	0,0597(4)	0,8493(3)	0,0103(14)
N(211)	0,2049(5)	0,0044(4)	0,7500(3)	0,0130(17)
N(212)	0,1906(5)	0,1031(5)	0,7726(3)	0,0177(17)
N(214)	0,3765(4)	-0,0253(4)	0,7847(3)	0,0129(17)
N(301)	0,5012(4)	0,4033(4)	0,6966(3)	0,0099(12)
N(302)	0,6186(4)	0,3322(4)	0,6829(2)	0,0102(14)
N(304)	0,5278(4)	0,4078(4)	0,5852(3)	0,0119(16)

Annexes

N(401)	0,8678(4)	0,1087(4)	0,8164(2)	0,0100(12)
N(402)	0,9797(4)	0,0281(4)	0,8026(3)	0,0114(16)
N(404)	0,9486(4)	0,0060(4)	0,9141(3)	0,0107(14)
N(501)	0,8655(4)	0,2783(4)	0,6984(2)	0,0085(12)
N(502)	0,9802(4)	0,2033(4)	0,6821(3)	0,0128(16)
N(504)	0,9616(4)	0,3790(4)	0,6511(3)	0,0122(17)
N(511)	1,2712(4)	0,4409(4)	0,7607(3)	0,0105(16)
N(512)	1,2325(5)	0,3598(5)	0,7942(3)	0,0201(17)
N(514)	1,0986(4)	0,4829(4)	0,7178(3)	0,0116(16)
N(601)	0,8102(4)	0,0743(4)	0,6810(3)	0,0143(17)
N(602)	0,9273(4)	0,0064(4)	0,6661(3)	0,0116(14)
N(604)	0,8157(4)	-0,0455(4)	0,6168(2)	0,0097(16)
N(611)	0,8367(4)	0,0282(4)	0,3790(3)	0,0130(17)
N(612)	0,7330(5)	0,1285(5)	0,3788(3)	0,0181(17)
N(614)	0,7350(4)	0,0039(5)	0,4709(3)	0,0156(17)
C(101)	0,7007(6)	0,5844(5)	0,9017(3)	0,0144(17)
C(102)	0,8003(6)	0,5276(5)	0,9536(3)	0,0150(17)
C(103)	0,7402(6)	0,4084(5)	0,8494(3)	0,0156(17)
C(105)	0,5563(6)	0,5280(5)	0,8574(3)	0,0142(17)
C(113)	0,8278(6)	0,3985(6)	1,0697(3)	0,0188(17)
C(115)	0,6678(5)	0,5565(5)	1,0609(3)	0,0142(17)
C(201)	0,5252(6)	-0,0446(6)	0,8681(4)	0,0185(19)
C(202)	0,5037(5)	-0,0823(5)	0,8050(3)	0,0159(17)
C(203)	0,6401(5)	0,0650(5)	0,8149(3)	0,0127(17)
C(205)	0,4709(5)	0,1689(5)	0,8576(3)	0,0143(17)
C(213)	0,2953(5)	0,0833(6)	0,7918(3)	0,0168(17)
C(215)	0,3157(5)	-0,0683(5)	0,7577(3)	0,0146(17)
C(301)	0,5043(6)	0,4401(5)	0,5115(3)	0,0149(17)
C(303)	0,6320(5)	0,3367(5)	0,6165(3)	0,0130(17)
C(305)	0,4487(5)	0,4460(5)	0,6369(3)	0,0138(17)
C(401)	0,9678(5)	-0,0307(5)	0,9874(3)	0,0111(17)
C(403)	1,0275(5)	-0,0317(5)	0,8619(3)	0,0110(17)
C(405)	0,8515(5)	0,0938(5)	0,8832(3)	0,0118(17)
C(501)	0,9898(5)	0,4753(5)	0,6208(3)	0,0126(17)
C(502)	0,9916(5)	0,5420(6)	0,6754(3)	0,0160(17)
C(503)	1,0347(5)	0,2663(5)	0,6540(3)	0,0115(17)
C(505)	0,8574(5)	0,3820(5)	0,6790(3)	0,0126(17)
C(513)	1,1293(6)	0,3880(6)	0,7678(3)	0,0208(19)
C(515)	1,1884(5)	0,5144(5)	0,7168(3)	0,0129(17)
C(601)	0,7802(6)	-0,1192(5)	0,5864(3)	0,0150(17)
C(602)	0,6889(6)	-0,0518(6)	0,5296(3)	0,0156(19)
C(603)	0,9285(5)	-0,0638(5)	0,6280(3)	0,0104(17)
C(605)	0,7450(5)	0,0406(5)	0,6514(3)	0,0154(17)
C(613)	0,6732(6)	0,1102(6)	0,4347(3)	0,0184(19)
C(615)	0,8354(5)	-0,0451(5)	0,4339(3)	0,0135(17)
Cl(1)	0,78058(14)	0,82265(14)	0,00408(8)	0,0177(4)
O(11)	0,7044(5)	0,7691(4)	-0,0024(3)	0,0311(17)
O(12)	0,7603(4)	0,9158(4)	-0,0518(2)	0,0238(16)
O(13)	0,9035(4)	0,7403(5)	0,0056(3)	0,0322(17)
O(14)	0,7533(4)	0,8672(4)	0,0689(2)	0,0274(16)
Cl(2)	0,38111(15)	0,31169(15)	0,34291(10)	0,0259(5)
O(21)	0,4523(5)	0,3537(5)	0,3717(3)	0,0340(17)
O(22)	0,2739(5)	0,3363(5)	0,3850(4)	0,052(3)
O(23)	0,3465(7)	0,3727(6)	0,2752(3)	0,065(3)
O(24)	0,4419(5)	0,1914(4)	0,3448(3)	0,0341(19)
Cl(3)	0,11020(14)	0,25642(14)	0,20235(9)	0,0229(5)
O(31)	0,0487(5)	0,2516(4)	0,2681(2)	0,0302(17)
O(32)	0,2360(5)	0,1995(5)	0,2127(4)	0,063(3)

O(33)	0,0759(6)	0,2004(6)	0,1593(3)	0,052(3)
O(34)	0,0766(5)	0,3733(5)	0,1723(3)	0,0364(17)
Cl(4)	0,12610(15)	0,68725(15)	0,51522(9)	0,0238(5)
O(41)	0,1349(7)	0,6980(6)	0,5850(3)	0,060(3)
O(42)	0,0135(5)	0,6844(5)	0,5081(3)	0,040(2)
O(43)	0,2205(6)	0,5859(5)	0,4987(4)	0,065(3)
O(44)	0,1298(5)	0,7855(5)	0,4699(3)	0,0376(17)
Cl(5)	0,38868(14)	0,20110(14)	0,62077(8)	0,0196(4)
O(51)	0,3318(5)	0,1284(5)	0,6177(3)	0,0357(19)
O(52)	0,4666(5)	0,1993(5)	0,5616(3)	0,0369(17)
O(53)	0,2999(5)	0,3164(5)	0,6213(3)	0,0381(19)
O(54)	0,4589(4)	0,1597(5)	0,6823(3)	0,0337(19)
Cl(6)	0,65021(15)	0,24917(14)	0,03068(9)	0,0205(5)
O(61)	0,6070(6)	0,1967(6)	-0,0104(4)	0,058(5)
O(62)	0,7739(5)	0,2144(5)	0,0159(4)	0,051(2)
O(63)	0,5876(5)	0,3706(4)	0,0132(3)	0,0350(17)
O(64)	0,6329(7)	0,2175(5)	0,1025(3)	0,070(3)
O(3)	0,0045(4)	0,2372(4)	0,8625(3)	0,0225(16)

Table A.14 : Angles de liaisons (°) pour $[\text{Cu}_3(\text{btres})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O1 – Cu1 – N101	89,2(2)	O2 – Cu3 – N402	84,26(19)
O1 – Cu1 – N202	163,21(19)	O2 – Cu3 – N502	171,14(19)
O1 – Cu1 – N301	78,40(19)	O2 – Cu3 – N602	90,87(19)
O1 – Cu1 – N511 ^a	89,0(2)	O2 – Cu3 – N211 ^c	87,20(19)
O1 – Cu1 – N111 ^b	93,7(2)	O2 – Cu3 – N611 ^d	89,85(19)
N101 – Cu1 – N202	87,2(2)	N402 – Cu3 – N502	86,9(2)
N101 – Cu1 – N301	92,5(2)	N402 – Cu3 – N602	92,8(2)
N101 – Cu1 – N501 ^a	175,8(2)	N402 – Cu3 – N211 ^c	88,0(2)
N101 – Cu1 – N111 ^b	89,8(2)	N402 – Cu3 – N611 ^d	173,2(2)
N202 – Cu1 – N301	85,4(2)	N502 – Cu3 – N602	90,1(2)
N202 – Cu1 – N511 ^a	95,6(2)	N502 – Cu3 – N211 ^c	88,0(2)
N202 – Cu1 – N111 ^b	102,7(2)	N502 – Cu3 – N611 ^d	98,9(2)
N301 – Cu1 – N511 ^a	90,9(2)	N602 – Cu3 – N211 ^c	177,8(2)
N301 – Cu1 – N111 ^b	171,7(2)	N602 – Cu3 – N611 ^d	90,7(2)
N511 ^a – Cu1 – N111 ^b	86,6(2)	N211 ^b – Cu3 – N611 ^d	88,3(2)
N102 – Cu2 – N201	89,3(2)	N201 – Cu2 – N501	178,10(18)
N102 – Cu2 – N302	88,77(19)	N201 – Cu2 – N601	90,0(2)
N102 – Cu2 – N401	96,02(19)	N302 – Cu2 – N401	174,4(2)
N102 – Cu2 – N501	92,56(19)	N302 – Cu2 – N501	90,7(2)
N102 – Cu2 – N601	179,26(17)	N302 – Cu2 – N601	90,93(19)
N201 – Cu2 – N302	89,2(2)	N401 – Cu2 – N501	91,9(2)
N201 – Cu2 – N401	88,0(2)	N401 – Cu2 – N601	84,25(18)
		N501 – Cu2 – N601	88,12(19)
Cu1 – N101 – N102	126,9(4)	Cu2 – N102 – N101	123,1(4)
Cu1 – N101 – C105	125,3(5)	Cu2 – N102 – C103	129,8(4)
Cu1 – N202 – N201	121,6(4)	Cu2 – N201 – N202	125,9(4)
Cu1 – N202 – C205	129,3(4)	Cu2 – N201 – C203	126,4(4)
Cu1 – N301 – N302	128,7(4)	Cu2 – N302 – N301	127,3(3)
Cu1 – N301 – C305	125,3(4)	Cu2 – N302 – C303	124,2(4)
C115 – N111 – Cu1 ^b	129,2(4)	Cu2 – N401 – N402	129,2(3)
N112 – N111 – Cu1 ^b	121,4(4)	Cu2 – N401 – C405	123,3(4)
N512 – N511 – Cu1 ^c	120,1(4)	Cu2 – N501 – N502	123,5(4)
C515 – N511 – Cu1 ^c	131,8(5)	Cu2 – N501 – C505	129,3(4)
N612 – N611 – Cu3 ^d	121,4(4)	Cu2 – N602 – N601	123,3(4)
C615 – N611 – Cu3 ^d	126,8(4)	Cu2 – N602 – C603	128,5(4)

Annexes

N212 – N211 – Cu3 ^a	117,1(4)	Cu3 – N402 – N401	127,6(4)
C215 – N211 – Cu3 ^a	134,9(4)	Cu3 – N402 – C403	125,1(4)
Cu3 – N502 – N501	127,0(4)	Cu3 – N502 – C503	126,2(4)

Les atomes marqués d'une lettre sont générés par les opérations de symétrie : a) $-1+x, y, z$; b) $1-x, 1-y, 2-z$; c) $1+x, y, z$; d) $2-x, -y, 1-z$.

[Fe(btzp)₃](ClO₄)₂

Table A.15 : Données cristallographiques et détails sur la détermination de la structure de [Fe(btzp)₃](ClO₄)₂ à 100 K et à 200 K.

Formule	C ₃₀ H ₄₈ Fe ₂ N ₄₈ Cl ₄ O ₁₆	C ₃₀ H ₄₈ Fe ₂ N ₄₈ Cl ₄ O ₁₆
Masse molaire	1590,53	1590,53
T(K)	100	200
Système cristallin	rhomboédrique	rhomboédrique
Groupe spatial	$P\bar{3}c1$ (n° 165)	$P\bar{3}c1$ (n° 165)
a, b (Å)	11,0301(18)	11,098(2)
c (Å)	14,5458(18)	14,844(2)
α, β (°)	90	90
γ (°)	120	120
V (Å ³)	1532,6(4)	1583,3(5)
Z	2	2
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,7233(4)	1,6681(5)
μ (Mo Kα, cm ⁻¹)	7,5	7,3
R(F)	0,050	0,052
wR(F) ²	0,128	0,121

Table A.16 : Positions atomiques pour [Fe(btzp)₃](ClO₄)₂ à 100 K et à 200 K.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
100 K				
Fe	0	0	0	0,0579(4)
N(1)	0,3286(5)	0,2954(5)	0,1572(3)	0,1004(18)
N(2)	0,3338(5)	0,1810(6)	0,1767(3)	0,114(2)
N(3)	0,2394(5)	0,0791(4)	0,1305(3)	0,0982(19)
N(4)	0,1681(4)	0,1275(4)	0,0797(3)	0,0751(14)
C(1)	0,2284(5)	0,2599(5)	0,0973(3)	0,0814(19)
C(2)	0,4232(9)	0,4277(9)	0,2007(3)	0,152(3)
C(3)*	0,5434(12)	0,5211(14)	0,1632(8)	0,106(4)
Cl(1) ^a	0,33330	0,66670	0,0229(2)	
O(11) ^a	0,33330	0,66670	0,1200(8)	
O(12)	0,2870(9)	0,7594(8)	0,0084(7)	
O(12) ^a ^a	0,2406(8)	0,5276(12)	0,0084(7)	
O(12) ^a ^b	0,4724(12)	0,7130(9)	0,0084(7)	
200 K				
Fe	0	0	0	0,0479(3)
N(1)	0,3339(5)	0,3007(6)	0,1591(3)	0,0843(16)
N(2)	0,3389(6)	0,1860(8)	0,1782(3)	0,1002(19)
N(3)	0,2463(6)	0,0863(5)	0,1316(3)	0,0797(17)
N(4)	0,1778(4)	0,1349(4)	0,0826(2)	0,0621(11)
C(1)	0,2368(6)	0,2666(6)	0,1001(3)	0,0708(16)
C(2)	0,4277(9)	0,4309(9)	0,2027(3)	0,141(3)
C(3)*	0,5481(12)	0,5243(14)	0,1641(7)	0,100(4)
Cl(1) ^a	0,33330	0,66670	0,02404(18)	
O(11) ^a	0,33330	0,66670	0,1154(8)	
O(12) ^a	0,2808(11)	0,7512(10)	0,0062(7)	
O(12) ^{a-a}	0,2488(10)	0,5296(15)	0,0062(7)	
O(12) ^{a-b}	0,4704(15)	0,7192(11)	0,0062(7)	

Les atomes marqués d'une lettre sont générés par les opérations de symétrie : a) y, x, 0,5 -z ; b) -y, x-y, z. L'atome C3 marqué par le sigle * est un atome désordonné.

Table A.17 : Angles de liaison (Å) avec le Fe(II) pour [Fe(btzp)₃](ClO₄)₂ à 100 K et à 200 K.

	T = 100 K	T = 200 K
N4 – Fe – N4 ^b	90,8(2)	91,06(17)
N4 – Fe – N4 ^c	90,83(19)	91,06(16)
N4 – Fe – N4 ^d	180,00	180,00
N4 – Fe – N4 ^e	89,2(2)	88,94(17)
N4 – Fe – N4 ^f	89,17(19)	88,94(16)
N4 ^b – Fe – N4 ^c	90,8(2)	91,1(2)
N4 ^b – Fe – N4 ^d	89,2(2)	88,94(17)
N4 ^b – Fe – N4 ^e	180,00	180,00
N4 ^b – Fe – N4 ^f	89,2(2)	88,9(2)
N4 ^c – Fe – N4 ^d	89,17(19)	88,94(16)
N4 ^c – Fe – N4 ^e	89,2(2)	88,9(2)
N4 ^c – Fe – N4 ^f	180,00	180,00
N4 ^d – Fe – N4 ^e	90,8(2)	91,06(17)
N4 ^d – Fe – N4 ^f	90,83(19)	91,06(16)
N4 ^e – Fe – N4 ^f	90,8(2)	91,1(2)
Fe – N4 – N3	122,7(3)	122,1(3)
Fe – N4 – C1	132,0(4)	131,8(4)

Les atomes marqués d'une lettre sont générés par les opérations de symétrie : b) -y, x-y, z ; c) -x+y, -x, z ; d) -x, -y, -z ; e) y, -x+y, -z ; f) x-y, x, -z.

RÉFÉRENCES

- (1) H. O. Bayer, R. S. Cook, W. C. von Meyer, *U.S. Patent* 3, 821, 376, 28/6/1974.
- (2) Vogels, Textbook of practical organic chemistry, 5^e éd., John Wiley&Sons, New York : 1989.
- (3) J. G. Haasnoot, W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* **1979**, 34b, 1500.
- (4) T. Kamiya, Y. Saito, *Ger. Offen.* **1973**, 2147023.
- (5) O. Kahn, E. Codjovi, *Phil. Trans. R. Soc. London* **1996**, A354, 359.
- (6) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New. J. Chem.* **1996**, 20, 503.
- (7) (a) I. M. Kolthoff, P. J. Elving dans *Treatise on Analytical Chemistry*, Interscience Publishers : New York, 4(1), 1963. (b) L. N. Mulay, E. A. Boudreaux, dans *Theory and Application of Molecular Diamagnetism*, Wiley - Interscience : New York, 1976. (c) B. N. Figgis, J. Lewis dans *Modern Coordination Chemistry*, Interscience Publishers : New York 1960. (d) F. E. Mabbs, D. J. Machin, dans *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall. : London, 1973.
- (8) J. G. Aston et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 341.
- (9) J. G. Aston et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 1035.
- (10) D. Raoux, J. Petiau, P. Bondot, G. Calas, A. Fontaine, P. Lagarde, G. Loupiau, A. Sadoc, *Rev. Phys. Appl.* **1980**, 15, 1079.
- (11) A. Michalowicz, dans *Logiciels pour la Chimie*, éd. Société Française de Chimie, Paris, **1991**, 102.
- (12) (a) B. K. Teo, dans *Inorganic Chemistry Concepts, EXAFS : Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag : Berlin, 1986, 9. (b) D. C. Königsberger, R. Prins *X-Ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley : New York, 1988. (c) F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, Co-Chairmen, *Report of the International Workshop on Standards and Criteria in X-Ray Absorption Spectroscopy*, *Physica* **1989**, B158, 701.
- (13) B. Lengeler, P. Eisenberger *Phys.Rev.* **1980**, B21, 4507.
- (14) (a) J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3397. (b) J. J. Rehr, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 8. (c) J. J. Rehr, J. Mustre de Léon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5135. (d) J. Mustre de Léon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *Phys. Rev.* **1991**, B44, 4146. (e) J. J. Rehr, R. C. Albers *Phys. Rev.*, **1990**, B41, 8139.
- (15) J. Freund, *Phys. Lett. A* **1991**, 157, 256.